
22102353332

TSCHIRCH

DIE HARZE UND DIE HARZBEHÄLTER

„Wenn einst die Harze aus dem ganzen Pflanzenreich im Detail unterschieden sein werden, so möchten sie vielleicht einen ebenso ausgedehnten Gegenstand des Studiums ausmachen, wie der nun bekannte Teil der Chemie ist."

Berzelius.

DIE

HARZE UND DIE HARZBEHÄLTER

MIT EINSCHLUSS DER MILCHSÄFTE

HISTORISCH-KRITISCHE UND EXPERIMENTELLE IN GEMEINSCHAFT MIT ZAHLREICHEN MITARBEITERN AUSGEFÜHRTE UNTERSUCHUNGEN

VON

A. TSCHIRCH



MIT 104 ABBILDUNGEN

ZWEITE STARK ERWEITERTE AUFLAGE

ERSTER BAND

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER
1906

Mitarbeiter:

Oesterle, Liechti, Lüdy, Trog, Conrady(†), Oberländer, Sellin(†), Aweng, Baur, Hohenadel, Luz(†), Balzer, Virchow, K. Dieterich, Stephan, Glimmann, Germann, Hildebrand, Polášek, Pedersen, Halbey, Farner, Knitl, Lewinthal, Weigel, Brüning, Niederstadt, Klaveneß, van Itallie, Keto, Koch, Cremer, Koritschoner, Saal, Aschan, Weil, Studer, G. Schmidt, Küylenstjerna, Rauschenbach, Reutter, O. Müller, Paul, Schereschewski, Wolff, Hoffbauer, Stevens, Rackwitz, Bergmann, Burchhardt, Schulz, Zieser, Hugi, Kulka.

Bécheraz, Walliczek, Sieck, Dehmel, Chimani, Lutz, Nottberg, R. Biermann, Will, Tunmann, Faber, Augustin, M. Biermann, Shirasawa, Svendsen, Gerdts, Bochmann, Stempowski, Clara Winnicki, Wéber.

Vorbemerkung.

Die „Untersuchungen über die Sekrete“, wie ich meine besonders auf die Harze gerichteten, 1890 einsetzenden Untersuchungen mit einem zusammenfassenden Titel bezeichnet habe, — sie sind unter diesem Gruppentitel vornehmlich im Archiv der Pharmazie erschienen und haben bereits die Nummer 77 erreicht — sind jetzt zu einem gewissen Abschluß gekommen, sodaß es sich nunmehr lohnt, die Tatsachen im Zusammenhange darzustellen und von der erreichten Anhöhe aus Umschau zu halten. Allerdings erweist sich diese Höhe, nun nachdem sie erstiegen, nur als ein Vorberg und das eigentliche Gebirge ragt nach wie vor in unnahbarer Majestät hoch über unsere Häupter empor. So geht es aber immer! Wenn wir in den Naturwissenschaften ein Ziel erreicht haben, das uns lange als erkletternswerter Gipfel erschien, bemerken wir im Momente, da unser Fuß diesen Gipfel betritt, daß es noch viele andere Höhen neben der unsrigen und noch viele höhere Berge über uns gibt. Aber jeder, der im Gebirge lebt, weiß, daß gerade die Vorberge die schönste Aussicht darbieten. Man überschaut nicht nur die weite Ebene und den interessanten Weg, der uns hinauf geleitete, sondern übersieht doch auch schon ein gut Stück des weiteren Weges, der höher hinauf ins Hochgebirge führt, ja unterscheidet sogar schon deutlich die einzelnen Spitzen des letzteren. Der geübte Steiger findet sich nun rasch zurecht. Er weiß aus Erfahrung, wie er nun weiter steigen muß, von welcher Seite er diesen, von welcher er jenen Berg in Angriff nehmen muß.

Auf einem solchen aussichtsreichen, aber noch niedrigen Vorberge stehen wir heute in der Chemie der Harze. Durch das wirre Gestrüpp des Tieflandes und den dichten Wald des Berghanges, die beide jede Aussicht auf weitere Strecken versperrten, sind wir glücklich hindurch. Es war kein bequemer Weg und führte nicht selten in die Irre. Aber er führte doch endlich bei zäher Ausdauer zu einem Ziel, wenn auch noch nicht zum letzten und höchsten.

Das letzte Ziel, die endgiltige Erschließung der Konstitution der Harzsubstanzen und damit zugleich die Möglichkeit, sie künstlich

aufzubauen, ist noch nicht erreicht. Aber an verschiedenen Stellen dämmert doch schon die Erkenntnis auf und wir dürfen schon heute sagen, daß es nur eine Frage der Zeit ist, wann auch diese Körper in ihrem Baue und ihrer Konstitution aufgeklärt sein werden.

In den letzten 6 Jahren ist viel Neues hinzugekommen. Die große Klasse der Coniferenharze, ferner die der Elemis, der Kautschuk- und Guttaperchaharze sind von mir und meinen Schülern unter einheitlichen Gesichtspunkten bearbeitet worden. Manches Gemeinsame wurde aufgefunden, Getrenntes verbunden, Verbundenes getrennt und in die Fülle der Einzelbeobachtungen Ordnung gebracht. Auch auf die früheren Untersuchungen fiel nun neues Licht. Für manche, ehedem unerklärliche Tatsache, ward die Lösung gefunden. So wurde es möglich, ein „System der Sekrete“ aufzustellen. Aber auch jetzt noch gibt es hundertmal mehr Fragen als Antworten und hundertmal mehr Antworten als Lösungen.

Aber es verlohnt sich doch jetzt noch mehr als vor 6 Jahren Rückschau, Umschau und Ausschau zu halten.

Die vorliegende zweite Auflage der „Harze und Harzbehälter“ enthält nur wenige Kapitel der ersten Auflage unverändert. Nur im historischen und botanischen Teile sind größere Abschnitte unverändert geblieben. Dagegen sind etwa 50 Sekrete neu hinzugekommen. Auch die Milchsäfte sind wenigstens zum Teil jetzt ebenfalls mit herangezogen worden.

Vieles, was anderwärts noch nicht publiziert worden war, hat hier Aufnahme gefunden.

Besondere Beachtung habe ich den Methoden der Harzgewinnung, der „Harzung“ (sowie der Gewinnung des Milchsaftes) geschenkt, die hier zum ersten Male nach einheitlichen Gesichtspunkten geschildert werden. Sie genau zu kennen, ist für das Verständnis des Harzflusses unerläßlich. Aber auch umgekehrt wird die wissenschaftliche Aufklärung der Bedingungen des Harzflusses fördernd auf die weitere Entwickelung der Methoden der Harzung einwirken. Der Harzung und Milchsaftgewinnung sind denn auch die meisten Abbildungen gewidmet.

Die allgemeinen Betrachtungen sind gänzlich umgearbeitet worden. Hier haben auch einige Spekulationen über die Konstitution Platz gefunden.

Im allgemeinen habe ich auch in dieser zweiten Auflage daran festgehalten, nicht nur die Ergebnisse und die berechneten Formeln der isolierten Substanzen, sondern den Gang der Untersuchung und die Resultate der Analysen im Detail (d. h. die gefundenen Prozente

C und H) mitzuteilen, damit es leichter möglich ist, die Ergebnisse nachzuprüfen. Es ist dies eine Einladung an andere Forscher, sich ebenfalls dem interessanten Gebiete der Harzforschung zuzuwenden.

Bequemer wäre es freilich gewesen und das Buch wäre dünner ausgefallen, wenn ich nur immer die Formel der gefundenen Substanz angegeben hätte, aber die Nachprüfung wäre erheblich erschwert worden.

Ich zweifle gar nicht daran, daß gar manche der beschriebenen Substanzen, besonders der amorphen, sich nicht in jenem Grade der Reinheit befanden, den sie eigentlich besitzen sollten, bevor man sie analysiert und den ich ihnen selbst gern gegeben hätte. Aber es war nicht immer möglich, diesen Grad höchster Reinheit zu erzielen. Vor die Frage gestellt, nur kristallisierte Körper oder alle isolierten zu analysieren, habe ich das letztere gewählt, da nur relativ wenig Substanzen kristallinisch zu erhalten waren. Einmal muß man doch anfangen. Wenn man bei den Eiweißkörpern und Kohlehydraten solange gewartet hätte, bis man sie alle kristallinisch erhalten hätte, so steckten wir jetzt noch in den Anfängen der Erschließung dieser Körperklassen. Und so werde auch ich es ruhig und gelassen über mich ergehen lassen, wenn ein anderer diesen oder jenen Körper, den ich beschreibe, als noch nicht ganz rein oder als ein Gemisch mehrerer erkennt. Es soll mich freuen, wenn andere weiter kommen als ich kam. Aber der Beweis muß erbracht, nicht nur die billige Behauptung ausgesprochen werden.

Um eine möglichst ausgedehnte Grundlage für die weiteren Untersuchungen und eine allgemeine Übersicht zu erhalten, habe ich meine Harzstudien zunächst mehr in die Breite wie in die Tiefe entwickelt, d. h. möglichst viele Harzprodukte untersucht, die isolierten Körper aber vorläufig nicht eingehender nach allen Richtungen studiert. Bei der Fortführung der Arbeiten wird nun darauf bedacht genommen werden, daß auch die Untersuchung in die Tiefe nicht zu kurz kommt.

Sehr eingehend habe ich die Frage nach einer sachgemäßen Terminologie geprüft. Es ist ja immer bedenklich, Körper, die noch nicht nach allen Seiten hin genau studiert sind, zu taufen, ihnen einen Namen zu geben; liegt doch bei vielen die Möglichkeit nahe, daß sie mit schon längst bekannten identisch sind. Aber jedermann, der die nachfolgenden Blätter durchsieht, wird zugeben müssen, daß ohne eine Terminologie bei diesen hunderten von isolierten Substanzen gar nicht auszukommen gewesen wäre.

Jedenfalls hätte ich überall z. B. von einem Körper „a“, einer Substanz „β“ oder einem Harz 3, oder wie Unverdorben von einem

α, β, γ, δ-Harz sprechen müssen. Da ist denn doch, darin stimme ich ganz Berzelius bei, eine rationelle Terminologie, aus der die Provenienz und die Stellung des Körpers im System hervorgeht, besser. Es verschlägt ja gar nichts, wenn sich später dieser oder jener Körper als identisch mit einem längst bekannten erweist. Dann ändert man eben seine Bezeichnung — ich hänge nicht an der meinigen — aber man weiß doch wenigstens, welche Substanz gemeint ist. Übrigens muß man bekanntlich mit der Identitätserklärung vorsichtig sein. Behauptungen sind hier ohne Wert, Beweise allein sind maßgebend.

Nicht aufgenommen habe ich die technische Analyse der Harze für praktische Zwecke, da dieselbe in Publikationen anderer Autoren mit genügender Ausführlichkeit behandelt wird. Ich habe die Ergebnisse technischer Analysen nur dann zur vorläufigen Orientierung mit herangezogen, wenn andere Publikationen über einen Gegenstand nicht vorlagen. Zur Methodik und Theorie der praktischen Harzanalyse habe ich jedoch Stellung genommen. Manche der in der Praxis üblichen Methoden habe ich ja übrigens auch bei meinen zunächst rein theoretischen Untersuchungen, teils zur Orientierung, teils zur Kontrolle benutzt. Sie liefern oft einen recht wertvollen Fingerzeig.

Im botanischen Teile sind namentlich Untersuchungen über die Drüsenhaare und die Colleteren, die Ölzellen und den Harzfluß und verwandte Erscheinungen neu hinzugekommen. Besonders der Letztere darf jetzt als so vollständig aufgeklärt betrachtet werden, daß man von einem „Gesetze des Harzflusses" sprechen kann.

Durch mein Bestreben, die außerordentlich zerstreute, z. T. schwer zugängliche Literatur möglichst vollständig herbeizutragen und den Index so reichhaltig wie möglich auszugestalten — ein Vorgehen, mit dem ich der Wissenschaft ebenso wie der Praxis zu dienen hoffe — wird das Buch auch zu einer Encyclopädie und einem Dictionnaire der Harze und Milchsäfte und dessen was damit zusammenhängt. Ich glaube, daß nur wenige Namen und Ausdrücke, die auf diesem Gebiete angewendet wurden, sich in dem Buche nicht finden. Das wird namentlich denen willkommen sein, die es beklagen, daß den von den Chemikern stark vernachlässigten Harzen und Milchsäften in den modernen Handbüchern ein so kleiner Raum gewidmet wird. Es wird auch die zu den sehr zerstreuten Quellen führen, die nähere Belehrung suchen.

Die Tafeln der ersten Auflage dieses Buches sind fortgeblieben und z. T. durch Textfiguren ersetzt worden. Zahlreiche neue Figuren sind hinzugekommen. Dieselben sind teils anderen Veröffentlichungen, so den Publikationen von Andés, Guignard, Conwentz, Mayr,

Planchon und Collin, Kauffmann, Vèzes, Hübner, Preuß, Rabaté, Obach, Bastin and Trimble, Ule, Clouth, Schereschewski, O. Müller, Kurt Busse, Witt, Svendsen, Nottberg, Faber, Tunmann, Ducommun, Cardinal Haynald, dem Arboretum amazonicum und den Bulletins des Agriculture Department in Washington entnommen, teils nach von Prof. Oesterle, Dr. Kissling, Dr. Mitlacher, Dr. Marloth und mir (z. T. im Kew-Museum) aufgenommenen Photographien und Zeichnungen hergestellt worden. Auch einige nur historisch interessante, den Werken Kämpfers, Valentinis und and. entnommene Abbildungen haben Aufnahme gefunden, wie denn allenthalben nicht nur in der Einleitung die Freude an historischer Forschung klar zu Tage treten wird.

Während das Buch einerseits viel bisher noch nirgends publiziertes Material enthält, habe ich andererseits nicht alles seither von mir und meinen Schülern über den Gegenstand publizierte in das Buch aufgenommen, auch nicht alles in der publizierten Form. Die Analysen sind z. B. von Herrn Dr. Wolff (Darmstadt), dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank für die große aufgewendete Mühe sage, nochmals durchgerechnet worden und mancher Rechenfehler, der besonders bei den Titrationen unterlaufen war, ist korrigiert worden. Auch sonst hat mich Herr Dr. Wolff, sowie meine Frau, die von ihrem Vater das Interesse für chemische und botanische Fragen geerbt hat, bei der Korrektur des Textes und dem Index in dankenswertester Weise unterstützt. Mehrere Kapitel hat Herr Dr. Vesterberg (Ultuna-Upsala) durchgelesen. Einige noch nicht publizierte Beobachtungen desselben sind dem Buche eingefügt worden. Auch ihm möchte ich bestens danken. Und schließlich sei auch allen denen herzlich gedankt, die mich durch Erteilung von Auskünften, Übersendung von Material, Anstellung von Versuchen, Herstellung von photographischen Aufnahmen u. and. unterstützt haben. Ihre Zahl ist Legion. Sie haben meine Arbeit sehr wesentlich gefördert, z. T. sogar erst möglich gemacht. Sie sind an den betreffenden Orten im Text genannt.

Bern, September 1906.

Tschirch.

Inhaltsverzeichnis.

Chemischer Teil.

Spezieller Teil.

Eigene Untersuchungen.

Anhang.

Botanischer Teil.

Verzeichnis der Abbildungen.

[1]) Durch ein Versehen steht auf S. 393 unter der (der Cosmographie universelle Paris 1675 entnommenen) Abbildung Myrrha statt Weihrauch.

II*

Chemischer Teil.

Plantae, quae generis societate junguntur, plerumque et similes possident facultates.

Caesalpinius.

I.

Die Harze im Allgemeinen.

Der Begriff „Harz“ [1]) ist kein chemischer und kein physikalischer. Er ist, wie der Begriff Gerbstoff, ein der Praxis des täglichen Lebens entstammender. Es ist die Summe der Eigenschaften, die einem pflanzlichen Produkt — denn nur um solche handelt es sich — den Namen Harz verschafft. Diese Eigenschaften sind: Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Alkohol und Äther oder einem von beiden, relative Schwerlöslichkeit in Petroläther, Erweichen beim Erwärmen, Schmelzbarkeit zu einer mehr oder weniger klaren, klebrigen Flüssigkeit, Klebrigkeit der Lösungen, Eintrocknen der alkoholischen Lösung zu einem durchsichtigen Lack, relative Resistenz gegen Reagentien, vollkommene gegen Fäulnis, bisweilen Bildung von Harzseifen beim Erhitzen mit Alkalien, Brennen mit rußender Flamme, da reich an Kohlenstoff, Nicht-Ranzigwerden u. a. m. Es sind also vorwiegend physikalische Eigenschaften, die hier in Betracht kommen.

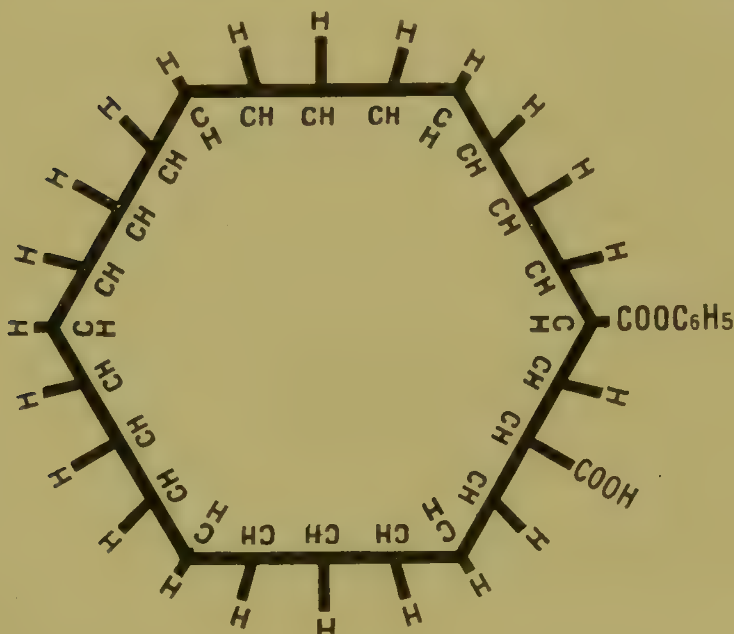
Körper ähnlicher Eigenschaften entstehen nun auch als unliebsame Nebenprodukte bei zahlreichen Reaktionen, bei Nitrierungen, Oxydationen mit Chromsäuremischung u. a. Die Chemiker sprechen alsdann von „Harzschmieren“. Es handelt sich hier offenbar um Polymerisationen, und so ist denn auch die Hypothese ausgesprochen worden, daß die Harze überhaupt Polymerisationen ihre Entstehung verdanken. Dies ist jedoch jedenfalls nur in beschränktem Maße richtig. Die kristallisierenden Harzbestandteile, von denen zuverlässige Molekulargewichtsbestimmungen gemacht werden konnten, zeigten keineswegs sehr hohe Molekulargewichte. Damit soll nun allerdings nicht gesagt sein, daß Polymerisationen in der Harzgruppe überhaupt

[1]) Vgl. auch meinen Artikel Harze in der Real-Encyclopaedie der ges. Pharmacie, ferner den von Bamberger und Wiesner bearbeiteten Abschnitt Harze in Wiesner, Rohstoffe d. Pflanzenreiches, II. Aufl., 1900, und Czapek, Biochemie der Pflanzen B. II.

1*

nicht vorkommen, aber entscheidend für den Charakter der Harze sind sie wohl nicht. Andererseits hat Kronstein gezeigt, daß eine ganze Reihe gut definierter aromatischer Substanzen, z. B. Ester, Polymerisationsprodukte liefern können, welche ganz den Charakter typischer Harze besitzen, und auch A. v. Bayer erhielt aus Aldehyden und Phenolen „Harze".[1]) Acetaldehyd z. B. liefert beim Erhitzen mit essigsaurem Natron im zugeschmolzenen Rohr auf 100° oder bei der Kondensation mit alkoholischem Kali „Aldehydharz".

Durch Polymerisation des Formaldehyds erhaltene Formaldehydharze eignen sich bei ihrer Billigkeit, Ungiftigkeit und Beständigkeit direkt als Ersatz für Kopal.



Figur 1.
Konstitution der Boswellinsäure ($C_{32}H_{53}O_4$) nach Kronstein.

Wie sich Kronstein[2]) die Polymerisation, die zur Bildung von Harzkörpern führt, denkt, hat er auf der Naturforscherversammlung in Hamburg 1901 auseinandergesetzt und durch Schemata illustriert. Ich reproduziere hier 2 seiner Schemata. Er legt eigenartige Sechsecke zu Grunde und nimmt große Ringe mit einfachen Bindungen an. Die Sache ist zurzeit noch nicht genügend abgeklärt.

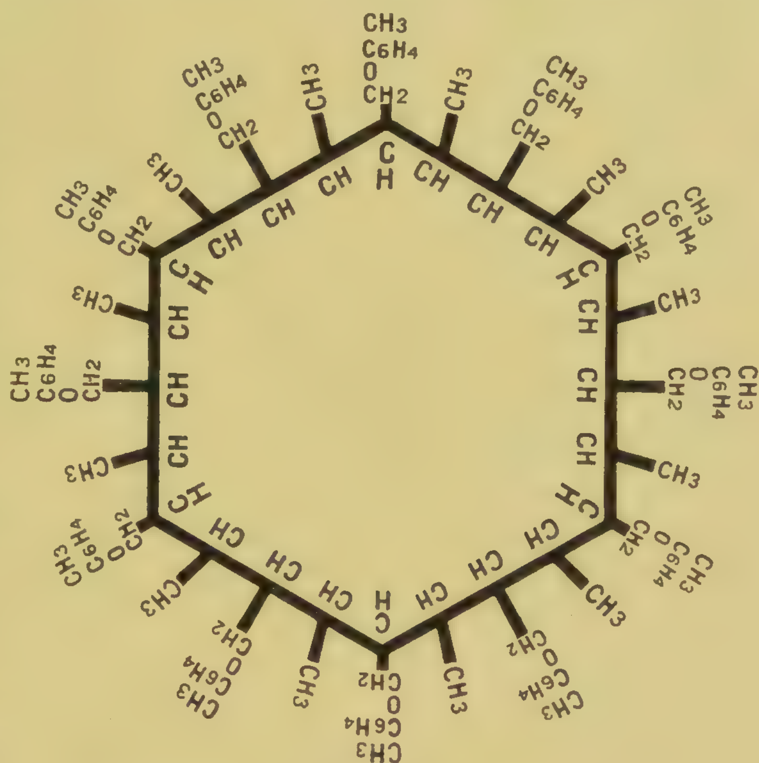
Längst bekannt ist, daß ätherische Öle verharzen. Hlasiwetz wies nach, daß z. B. Anisöl, Rutaöl, Nelkenöl und Bittermandelöl mit Phosphorsäureanhydrid behandelt Produkte liefern, die ganz wie Harze aussehen und sich auch ganz wie Harze verhalten.[3])

[1]) Die ersten Notizen über Aldehydharze finden sich bei Liebig, Ann. Chem. Pharm. 22 S. 273 und Weidenbusch ebenda 66 S. 152.

[2]) Vgl. auch dessen Aufsatz: Zur Kenntnis der Polymerisation, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) S. 4150.

[3]) Auch die Versuche Vogels, künstlichen Weihrauch durch Behandeln von Venetianischem Terpentin mit rauchender Schwefelsäure darzustellen und die Darstellung künstlichen Kautschuks aus Terpentinöl und Salzsäure gehören hierher.

Hierher sind auch die Versuche zu rechnen, durch Polymerisation von Kohlenwasserstoffen geringer Molekulargröße zu „künstlichem Kautschuk“ zu gelangen. So erhielten zuerst Bouchardat,[1]) dann Tilden und Wallach[2]) durch Erwärmen von Isopren (C_5H_8) mit verdünnten Säuren ein elastisches Polymeres, das die Eigenschaften des Kautschuks besaß, unlöslich in Alkohol, löslich in Schwefelkohlenstoff war und in Äther aufquoll und das die gleichen Produkte wie Kautschuk bei der trokkenen Destillation lieferte (z. B. Dipenten). Harries[3]) polymerisierte das Myrcen ($C_{10}H_{16}$). Er erhielt durch Autopolymerisation das kautschukähnliche Polymyrcen.



Figur 2.
Konstitution des α-Dammaroresens ($C_{132}H_{168}O_{12}$) nach Kronstein.

Wieweit auch bei der Bildung der Faktis, durch Kochen von Lein- oder Rüböl mit Schwefel oder Stehenlassen der Öle mit Chlorschwefel dargestellter Kautschuksurrogate, Polymerisationen beteiligt sind, ist nicht bekannt. Als „Schellackersatz“ ist ein sog. Alkoholharz im Handel, das durch Polymerisierung von Rohkresol mittelst Formaldehyd und Salzsäure dargestellt wird.

Körper mit Harzcharakter entstehen übrigens auch bei der trocknen Destillation von Holz, Kohlen, Torf usw. (Brandharze, Brenzharze).

Sehr merkwürdige Ergebnisse erzielte Ciamician[4]) bei der Untersuchung der sog. „Aldehydharze“, die bei der Behandlung

[1]) Compt. rend. 1879 S. 1117.

[2]) Lieb. Ann. 238 (1887) S. 88.

[3]) Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 3256.

[4]) Zur Kenntnis des Aldehydharzes, Monatshefte f. Chem. I 193.

z. B. von Acetaldehyd und Acrylaldehyd mit alkoholischer Kalilauge entstehen. Das Aldehydharz des Acetaldehyds, welches eine braune, kolophoniumartige Masse bildet, lieferte ausschließlich aromatische, unter einander in nahen Beziehungen stehende Umwandlungsprodukte, sodaß man annehmen muß, daß Ringschließung erfolgt ist. Die Reduktion mit Zinkstaub lieferte: Aethylbenzol, m- und p-Aethyltoluol und Methylnaphtalin, die Oxydation Isophtalsäure, schmelzendes Kali wenig α-Oxyisophtalsäure, Oxytoluylsäure und Metaxylenol. Das Aldehydharz zeigte also vielfache Ähnlichkeit mit den Terpenharzen (z. B. dem Colophonium). Das Aldehydharz ist ähnlich wie die Coniferenharze sehr widerstandsfähig gegen Reagentien, z. B. gegen schmelzendes Kali.

Wird Eugenol mit Jodwasserstoffsäure oder Phosphorsäureanhydrid behandelt, so entsteht ebenfalls ein Harz.[1])

J. Meyer[2]) bekam bei der Destillation von Dimethyl-α-Resorcylsäure [$C_6H_3(OCH_3)_2COOH$] beträchtliche Mengen eines Harzes, das ähnliche Eigenschaften zeigte, wie die Resorcinharze, die Barth und Weidel[3]) durch Einwirkung von Salzsäure auf Resorcin erhielten.

Auch zahlreiche andere Substanzen (Amine, Basen, Gerbstoffe, Farbstoffe) „verharzen" unter gewissen Bedingungen.

Der tierische Körper scheint Harze nicht zu produzieren. Denn alle — auch die fossilen — Harze, die wir kennen, sind pflanzlichen Ursprungs. An der Harzproduktion beteiligen sich jedoch viele Pflanzenfamilien, allerdings in sehr ungleichem Maße. Obenan stehen die Coniferen, dann folgen Caesalpinioideen, Burseraceen, Umbelliferen, Dipterocarpeen, Guttiferen, Euphorbiaceen, Anacardiaceen, Compositen, weniger kommen in Betracht die Palmen, Liliaceen, Betulaceen, Moraceen, Pittosporaceen, Hamamelidaceen, Papilionaceen, Zygophyllaceen, Rutaceen, Sapindaceen, Rhamnaceen, Bixineen, Thymelaeaceen, Cistaceen, Combretaceen, Myrtaceen, Araliaceen, Styraceen, Apocyneen, Asclepiadaceen, Convolvulaceen, Rubiaceen. Einige Familien sind auffallend arm an Harzen (Gramineen).

Die Bildung der Harze im Pflanzenkörper erfolgt nach bestimmten Gesetzen. Sie entstehen meist in sog. Sekretbehältern. Von diesen wird im zweiten Teile ausführlicher die Rede sein.

---

[1]) Nach Bamberger in Wiesner Rohstoffe S. 154.

[2]) Monatshefte f. Chem. 8 S. 437.

[3]) Ber. d. chem. Ges. 10 S. 1464.

Das Harz wird gebildet in schizogenen Gängen oder Behältern bei den Coniferen und Umbelliferen, in oblitoschizogenen Behältern bei den Myrtaceen, in schizolysigenen Taschen bei den Rutaceen, in verkorkten Sekretzellen beim Campher und der Aloë, in Drüsenhaaren beim Hanf und Cistus (auch bei Compositen und Labiaten). Die Entstehung von rein lysigenen Harzbehältern ist ein pathologischer Ausnahmefall. Harz entsteht jedenfalls nur ausnahmsweise und nie in sehr ausgiebiger Weise durch „rückschreitende Metamorphose der Zellmembran". Wo diese beobachtet wird, ist sie mehr eine Begleiterscheinung. Cellulose kann wohl unter Umständen in Harz übergehen, dieser Übergang bildet aber jedenfalls nicht die Regel. Nur Polyporus officinalis macht hier eine Ausnahme, bei dem die Hyphenwand in Harz übergeht und das Harz nur diese Quelle hat.[1]) Ebenso wie die Harzbildung bei Polyporus officinalis steht auch die bei Guajacum officinale isoliert. Hier wird Harz im Innern der Gefäße und Libriformzellen des Holzes gebildet und verstopft diese Elemente ähnlich wie das Kern- und Wundgummi die Gefäße des Kern- und Wundholzes verstopft und dadurch aus der Leitungsbahn ausschaltet.

Verwundet man eine Pflanze, die Harzbehälter enthält, so tritt ein Tropfen oder mehr Harzbalsam aus und erhärtet bald an der Luft. Es ist das der sog. primäre Harzfluß. Ihm verdanken z. B. der Mastix, der Sandarac u. a. ihre Entstehung. Der primäre Harzfluß ist aber niemals sehr ergiebig.

Eine Ausnahme machen nur die Milchsaftpflanzen, deren reiches und weitverzweigtes Milchröhrensystem bei jeder Verletzung der Pflanze große Mengen von Milchsaft austreten läßt. Guttapercha und Kautschuk sind also ausschließlich Produkte des primären Harzflusses.

Viel ergiebiger ist der sekundäre oder eigentliche Harzfluß, der erst als Folge tiefgreifender Verletzungen zustande kommt und dem die Terpentine, das Elemi, die Benzoë, der Perubalsam, der Tolubalsam ihre Entstehung verdanken. Infolge der Verwundungen entsteht, auch bei Pflanzen, die sonst gar keine Sekretbehälter enthalten (Liquidambar, Styrax Benzoin), in dem nach der Verletzung gebildeten Jungholz ein reich anastomosierendes Netz großer Sekretbehälter, welches seinen Inhalt über die Wunde ergießt (Gesetz des Harzflusses). Dieser Balsam, der physiologisch als Wundbalsam aufzufassen ist, kann jahrelang fließen, wenn man die Wunde von Zeit zu Zeit vergrößert, so daß immer neue Wundreize geschaffen werden.[2])

[1]) Vgl. über diese Dinge den botanischen Teil dieses Buches.

[2]) Vgl. das Kapitel Harzfluß im 2. Teil.

Eine besondere Form der Harzbildung sind die sog. Harzgallen. Sie entstehen ebenfalls nur infolge von Verwundungen. Sie liegen im Innern der Gewebe besonders des Holzkörpers, werden aber auch ausschließlich im Cambium angelegt.

Das Harz bleibt entweder im Gewebe liegen, wie bei den Harzgallen, Harzfließen, und wird erst nach Zugrundegehen der betreffenden Pflanzenteile in Freiheit gesetzt (einige Arten Bernstein und Copal), oder es tritt freiwillig oder infolge von Einschnitten aus. Im letzteren Falle bildet es entweder Tropfen oder Stalaktiten oder überfließt die betr. Pflanzenteile und erhärtet auf ihnen. Alsdann schließt es, wenn es von der Pflanze abgelesen wird, oft noch einzelne Pflanzenteile ein. Geraten kleine Tiere in die weiche Harzmasse, so sind auch diese als „Einschlüsse" darin zu finden (s. weiter unten).

Die meisten Harze der Praxis sind sog. recente Harze, d. h. sie sind erst in unserer Zeit ausgetreten. Nur der Bernstein ist ein Beispiel für ein fossiles Harz. Er wurde zur Zeit der Bernsteinwälder, d. h. vor mindestens 100 000 Jahren gebildet.[1]) Die Bernstein-Pflanzen gingen vollständig zu Grunde, nur das Harz blieb übrig: gleichzeitig ein schönes Beispiel für die außerordentliche Resistenz der Harze gegen Fäulnis und andere chemische Eingriffe. Der Bernstein verhält sich fast wie ein Mineral, für das er ja auch früher gehalten wurde.[2])

Innere Veränderungen mögen jedoch im Laufe der Zeit vielfach bei den Harzen vorkommen: Umlagerungen, Oxydationen u. a.

Zwischen den recenten und den fossilen stehen die recent-fossilen Harze (einige Copale), deren Bildung vor hunderten von Jahren, also nicht in unserer Zeit, aber auch nicht schon im Tertiär erfolgte.

Die Form, welche ein Harz annehmen kann, ist sehr mannigfaltig. Die einfachste Form ist die erhärteter Tropfen oder „Tränen" (Mastix), die bisweilen zusammengebacken sind (Galbanum), und die mehr oder weniger langer Stalaktiten (Sandarac); auch größere knollenförmige Gebilde werden beobachtet (Olibanum, Myrrhe). Fließt das Harz auf den Boden, so bildet es Klumpen von verschiedener, oft

[1]) Koken (Die Vorwelt, Leipzig 1893, S. 463) spricht sogar von „Millionen von Jahren".

[2]) Noch jetzt wird er übrigens in den Hand- und Lehrbüchern der Mineralogie abgehandelt, z. B. in Bauers Edelsteinkunde 1896.

sehr beträchtlicher Größe (Kauricopal). Diese können durch Rollen, z. B. im Flußbette, abgeschliffen werden (Kieselkopal). „Platten" oder „Fließen" findet man besonders beim Bernstein und der Siambenzoë, wohl auch beim Wurzelharz der Fichte. Sie sind entweder Bildungen von Harzgallen oder zwischen Rinde und Holz resp. im Neuholz entstanden (vgl. das Kapitel Harzfluß). Auch beim Akaroid erhält man bisweilen den Eindruck von Platten. Der Stocklack bildet meist Fragmente von Hohlzylindern. Bisweilen sind andersartige Mandeln in eine mehr oder weniger homogene Grundmasse eingebettet (Asa foetida, Benzoë).

Künstliche Formen stellen die Guttistangen und die Drachenblutstengel (Sanguis draconis in baculis) dar. Das erstere wird flüssig in Bambusröhren aufgefangen, das andere im erweichten Zustande geformt.

Die Oberflächenbeschaffenheit, die besonders Wiesner eingehend studierte, bietet wenig charakteristisches. Am meisten untersucht ist hier die sog. Gänsehaut (des Sansibarcopal und anderer Copale). Man hat es hier mit einer Verwitterungsschicht zu tun. Auch in anderen Harzen sind, allerdings weniger deutliche, Verwitterungsschichten (Verwitterungsfiguren) wahrzunehmen (Sandarac, Mastix). Daneben treten Oberflächenstrukturen hervor, die als Erstarrungsformen („Erstarrungsfiguren") oder Folgen gelöster Oberflächenspannung gedeutet werden können (Sprunglinien).[1])

Bei einigen Harzen findet man Abdrücke auf der Oberfläche, besonders schön z. B. beim Gummigutt, das in Bambusröhren aufgefangen wird, und beim Mastix, der bisweilen Abdrücke der Epidermis der Blätter zeigt, wenn das Korn auf einem Blatte erstarrte.

Viele Harze zeigen, mit dem Mikroskop betrachtet, keinerlei kristallinische Struktur (Colophonium, Capaloë, Mastix, Sandarac), andere lassen besonders nach Zufließenlassen von Alkohol sehr deutliche Kristalle erkennen (Elemi, Galipot, Gemme molle, Aloë hepatica), im Wasserharz (Resine jaune) sind rundliche, wasserführende Hohlräume sichtbar. Gutti zeigt, in eine hyaline Grundmasse eingebettet, kleine Tropfen. Ebenso zeigen einige Gummiharze (Ammoniacum und Galbanum) hyalines Gummi mit zahlreichen Harz-Öltropfen, andere (Olibanum, Asa foetida, Myrrhe) besitzen auch harzfreie Gummipartien.

[1]) Vgl. hierüber Wiesner, Rohstoffe, 2. Aufl. und Über die natürliche Oberflächenbeschaffenheit der Harze, Zeitschr. d. Öster. Apoth. Ver. 1899, S. 385 und Über die Struktur der Gummiharze, Ebenda, S. 425.

Die Farbe der Harze wechselt sehr. Von milchig weiß (Knochenbernstein, Asa foetida und Benzoë in Tränen im Innern), lichtgelb (Copale, gelbes Colophonium) finden wir alle Übergänge bis bräunlichgelb (dunkles Colophonium), braun, rotbraun (Drachenblut, rotes Acaroid), gelb (Gutti, gelbes Acaroid), grünlich (einige Mastixarten). Einige sind klar und durchsichtig, andere matt und trübe, noch andere nur in dünnen Splittern durchscheinend. Noch gar nicht näher untersucht sind die Farbenveränderungen, die einige Harze an der Luft erleiden. Am bekanntesten ist die Färbung der frisch milchweißen, porzellanartigen Bruchstücke der Asa foetida-Körner und die Rotfärbung des Fichtenharzes.

Eine bei vielen Harzen beobachtete Erscheinung ist die, daß sie mit Wasserdampf destilliert in weiche Massen übergehen, die sich zu lebhaft silber- oder goldglänzenden Fäden ausziehen lassen.

Die Härte der Harze ist meist gering. Sie liegt zwischen der des Steinsalzes und des Gypses. Nur einige halbfossile Copale und der fossile Bernstein sind härter als Steinsalz.

Für die Copale hat Wiesner (schon 1869)[1]) folgende Härteskala aufgestellt (vom härtesten beginnend):

Sansibar, Mosambique, Sierra Leone (Kiesel), Gabon, Angola, Benguela, Kaurie, Manila, Südamerican. Vgl. auch hinten unter Copal.

Die Dichte der Harze, d. h. ihr spezifisches Gewicht, schwankt zwischen 0,9 und 1,3. Sie beträgt bei

Guajac	1.22	(Wiesner), 1.25 (Flückiger)
Siambenzoë	1.150—1.171	(Beckurts und Brüche)
Benzoë (unbekannte Prov.)	1.230	(Schrötter)
Sumatrabenzoë	1.120—1.154	(Beckurts und Brüche)
Palembangbenzoë	1.131	„ „ „
Gutti	c. 1.20	(Wiesner)
Mastix	1.04	(Brisson),[2]) 1.07 (Schrötter)

[1]) Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. Erlangen 1869.

[2]) Die Brissonsche Tabelle ist weiter unten S. 92 mitgeteilt. Ebenda auch die Pfaffs. Eingehende Untersuchungen über das spezifische Gewicht der Coniferenharze verdanken wir Mayr, Das Harz der Nadelhölzer. Berlin 1894.

Sandarac	1.05	(Pfaff), 1.066 (Flückiger),[1]) 1.078—1.088 (Hager), 1.07 (Linsbauer), 1.092 (Brisson)
Colophonium	1.094	(Mayr), 1.071—1.083 (Dieterich), 1.07—1.09 (Wiesner)
Dipto-Dammar	1.04—1.05	(Biltz), 1.06 (Lucanus), 1.097 bis 1.123 (Brandes), 1.056 (Schrötter)
Elemi	1.055	(Schrötter)
Succinit	1.050—1.096	(Helm)
Mürber Bernstein	1.060—1.066	„
Gedanit	1.058—1.068	„
Allingit	1.076	
Sansibar-Copal[2])	1.068	(Meichl und Stingl)
Angola-Copal	1.081	„ „ „
Neukaledonischer Kaurie-Copal	1.115	„ „ „
Neuseeländischer Kaurie-Copal	1.109	„ „ „
Manila-Copal	1.121	„ „ „
Mosambique-Copal	1.069	(zit. in Wiesner, Rohstoffe)
Junger Sierra-Leone-Copal	1.06	„ „ „
Kieselcopal von Sierra-Leone	1.09	„ „ „
Gabon-Copal	1.073	„ „ „
Angola-Copal	1.062—1.081	„ „ „
Asa foetida	1.280—1.316	„ „ „
Ammoniacum	1.190—1.214	(Beckurts und Brüche)
Galbanum	1.109—1.133	„ „ „
Tolubalsam	1.2, 1.092—1.101	„ „
Gummilack	1.139	
Socotradrachenblut	1.27	(Wiesner)
Canadabalsam	0.9984	(Flückiger)
Lärchenterpentin	1.060—1.190	(Beckurts und Brüche)
Maracaibo-Copaivabalsam	0.983—0.995	(Praël)
Maturin-Copaivabalsam	0.983	„
Surinam-Copaivabalsam	0.942	(Pool)
Illurin-Copaivabalsam	0.990	(Gehe)
Carthagena-Copaivabalsam	0.958	(Praël)
Para-Copaivabalsam	0.916—0.989	„

[1]) In der Pharmakognosie (1. Aufl.) steht 1.666. Es ist dies, wie Wiesner richtig bemerkt, ein Druckfehler.

[2]) Bez. der Copale ist zu vergleichen Bottler, Die physikal. Eigensch. d. Copale Dingl. polyt. Journ. 1893 (288), siehe auch weiter hinten unter Copale.

Bahia-Copaivabalsam	0.980	(Praël), 0.962—1.031 (Beckurts und Brüche)
Angostura-Copaivabalsam	0.980—1.009	(Praël), 1.022 (Beckurts und Brüche)
Gurjunbalsam	0.955—0.965	(Dieterich), 0.979 (Kebler)
Perubalsam	1.135—1.145	(Dieterich)
Styrax	1.113—1.121	(Beckurts und Brüche)
Jalapenharz	1.143—1.151	„ „ „
Scammonium	1.104—1.160	(Hess)

Der Schmelzpunkt der Harze liegt zwischen 75° und 360°. Er ist selten scharf. Man erhält auch je nach der benutzten Methode verschiedene Werte. So erhielten Bamberger und Riedl[1]) bei Copalen:

	In der zugeschmolzenen Capillare (nach Anschütz-Schultz)	Im offenen Reagensglas bei Anwendung einer größeren Menge
Brasilianischer Copal	77°	115°
Kamerun C.	96°	110°
	110°	120°
Manila C.	103°	120°
Kaurie C.	111°	115—140°
Angola C., hart	125°	—
Sansibar C., unreifer gegrabener „Chakazzi“	139°	160°
Sansibar C., reifer gegrabener	158°	340—360°
Lindi	143°	340°

Bei anderen Harzen werden folgende Schmelzpunkte angegeben:

Asa foetida	40—42° (Hirschsohn)
Ammoniacum	45—54°
Mastix	100° (Johnston) 105—120° (Schrötter)
Dipto-Dammar	150° (Schrötter)
Tolubalsam	60—65°
Siambenzoë	75°
Andere Benzoësorten	80—90°

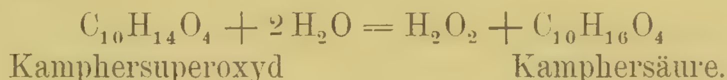
Da die Harze komplexe Gemische oft vieler Substanzen sind, ist der Schmelzpunkt selten scharf und liegt meist viel niedriger als der der einzelnen Bestandteile.

[1]) Mitgeteilt in Wiesner, Rohstoffe, 2. Aufl., S. 269.

Ob die Harze antiseptisch sind oder nicht, hängt wohl von den Beisubstanzen, besonders den ätherischen Ölen, ab. Die reinen Harzkörper dürften nicht antiseptisch wirken. Mayr hält die Harze überhaupt für nicht antiseptisch, denn er sah Nectria, Pestalozzia u. a. in flüssigem Harze keimen und wachsen.

Eine für die Praxis, besonders die Lackindustrie, aber auch die Malerei, sehr wichtige Erscheinung ist die merkwürdige Eigenschaft der Harze, beim Liegen an der Luft an Gewicht zuzunehmen, also aus der Luft wohl Sauerstoff aufzunehmen, eine Autoxydation zu erfahren. Diese Autoxydation ist nicht auf die Harze beschränkt.

Besonders viel studiert ist die Autoxydation des Terpentinöls, die ja offenbar zur Entstehung der Resene bei den Coniferenharzen in nahen Beziehungen steht. An der Luft verändert das Terpentinöl Konsistenz, Farbe, spezifisches Gewicht und Drehung.[1]) Schönbein[2]) nahm an, daß es sich mit Ozon belade. Später zeigten aber Kingzett,[3]) Bardsky[4]) und Papasogli,[5]) daß altes Terpentinöl kein Ozon, sondern Wasserstoffsuperoxyd enthält. Daneben tritt Kamphersäure auf. Kingzett nimmt an, daß zunächst Kamphersuperoxyd entsteht, das mit Wasser in Kamphersäure und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt.



$$C_{10}H_{14}O_4 + 2\,H_2O = H_2O_2 + C_{10}H_{16}O_4$$

Kamphersuperoxyd Kamphersäure.

Papasogli fand in Wasser, das längere Zeit mit Terpentinöl in Berührung war, H_2O_2, Kamphersäure, Ameisensäure, Essigsäure und eine mit Campholensäure isomere Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Neben H_2O_2 finden sich in bei Gegenwart von Wasser der Autoxydation unterworfenem Terpentinöl auch organische Superoxyde.[6]) In absolut trockenem Terpentinöl entsteht weder H_2O_2 noch Ozon[7]) 1 ccm Terpentinöl vermag bei 100° 100 ccm O zu aktivieren.

---

[1]) Schimmel & Co. berichten, daß zeigte

	ursprüngliches Öl	dasselbe nach 4 Jahren
Spez. Gew.	0,871	1,009
Drehung	— 29° 55′	— 19° 18′

[2]) Lieb. Ann. 102 (1857) S. 133.

[3]) Journ. chem. soc. 27 (1874) p. 511. Ph. Journ. 1874, 1875, 1876, 1879 und 1890.

[4]) Chem. Centrbl. 1882. S. 803.

[5]) Ebenda 1888. S. 1548.

[6]) Zeitschr. f. Chem. II. 6. (1870) S. 609.

[7]) Engler und Weißberg, Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) S. 3046.

Neben Ameisensäure, Essigsäure und Kamphersäure findet sich in altem Terpentinöl auch ein Aldehyd[1]) — vielleicht Kamphersäurealdehyd - $C_{10}H_{16}O_3$ —, der einen betäubenden Geruch besitzt.

Bei der Einwirkung von direktem Sonnenlicht auf feuchtes Terpentinöl bei Gegenwart von Luft (oder O) entsteht Pinolhydrat ($= C_{10}H_{18}O_2$), ein in Nadeln kristallisierender Körper.[2])

Daß bei der Autoxydation des Pinens Säuren entstehen, zeigten Houzeau[3]) und Kingzett.[4]) Auch Kuberth[5]) und Papasogli[6]) isolierten aus der Luft lange Zeit ausgesetztem Terpentinöl eine Säure. Kingzett gibt seiner Säure die Formel $C_{10}H_{14}O_2$.

Barth[7]) erhielt durch Oxydation des Terpentin-, Wacholder- und Lavendel-Öls amorphe Harze der Formel $C_{20}H_{30}O_3$. Dragendorff[8]) untersuchte einen kristallinischen Absatz aus destilliertem, viele Jahre altem Öl von Pinus Pumilio. Die Analyse des Körpers (von H. G. Greenish) ergab auch die Formel $C_{20}H_{30}O_3$. Er nimmt an, daß sich die Substanz aus dem Öl, d. h. aus einem Terpen gebildet habe, was ich nicht ohne weiteres annehmen möchte, da wir jetzt wissen, daß bei der Destillation Harzkörper mitgerissen werden können.

Daß aber die Verharzung der Coniferenöle, z. B. der Terpentinöle eine Autoxydation darstellt, bei der Wasserstoffsuperoxyd eine Rolle spielt, darf als erwiesen betrachtet werden (s. oben).

Schon öfters haben die Chemiker, welche sich mit den Harzen beschäftigt haben, die Frage zu beantworten gesucht, ob das Harz infolge von Oxydation des ätherischen Öles durch Luftzutritt entsteht, oder ob es das Ergebnis physiologischer Umbildungen und Vorgänge im Pflanzenorganismus ist, ohne jedoch zu einem positiven Resultat zu kommen.

In der Hauptsache beteiligten sich an der Lösung dieser Frage Rose,[9]) Wöhler und Gottschalk,[10]) Cailliot,[11]) Schwanert,[12])

---

[1]) Schiff, Chem. Zeit. 1896 S. 361.

[2]) Sobrero Lieb. Ann. 80. Wallach ebenda 259. Armstrong und Pope Journ. chem. soc 59 (1891).

[3]) Jahrb. d. Chem. 1860. 54.

[4]) Ebenda 1876. 402.

[5]) Ebenda 1854. 589.

[6]) Ebenda 1876. 400.

[7]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 143 S. 313.

[8]) Arch. ph. 1879, 15 S. 51.

[9]) Poggendorffs Ann. 33 (1843), S. 33; 46, S. 322; 48, S. 61; 49, S. 219; 53, S. 365. Vgl. auch Dumas und Peligot, Lieb. Ann. 14. (1835) S. 75. Siehe auch in diesem Buche weiter hinten S. 109 und die Anm. 1 auf S. 118.

[10]) Liebigs Ann. 47 (1843), S. 237.

[11]) Ann. chim. phys. 21, p. 27; Liebigs Ann. 64 (1848), S. 376.

[12]) Liebigs Ann. 128 (1863), S. 77.

Maly,[1]) ebenso Schreder,[2]) Hlasiwetz[3]) und Franchimont.[4]) Auch Dietrich[5]) beschäftigte sich nebenbei mit der Darstellung von Harzsäuren aus Terpentinöl. Keinem dieser Forscher ist es jedoch geglückt durch Oxydation des ätherischen Öles eigentliche Harzsäuren zu erhalten. Umgekehrt ist es jedoch u. a. Liebermann,[6]) Haller[7]) und Vesterberg[8]) gelungen, aus Coniferenharzsäuren durch Behandeln mit HJ und rotem Phosphor zu Kohlenwasserstoffen zu gelangen, die zu den Terpenen gehören.

Die Terpene, besonders die Polyterpene sind daher mit den Terpenharzen in irgend einer Weise chemisch verknüpft.

Bezüglich der Entstehung neigte ich[9]) der Ansicht zu, daß das Harz der Resinolsäureharze, besonders die Resinolsäuren, nicht aus dem ätherischen Öle hervorgehen, wohl aber beide Abkömmlinge einer gemeinsamen Muttersubstanz sind.

Die Verharzung des Terpentinöls haben Brüning und ich studiert.[10]) Auch wir beschäftigten uns mit der Frage der Oxydation des ätherischen Öles und der daraus entstehenden Produkte. 500 g Ol. Tereb. gall. wurden in einer flachen Schale der Oxydation durch die Luft ausgesetzt. Nach 6 Monaten war eine völlige Verharzung eingetreten. Der zähe und gelbe Rückstand reagierte schwach sauer. In Äther gelöst, mit 1% Sodalösung ausgeschüttelt, wurde beim Eintragen in angesäuertes Wasser eine geringe, schwach gelb gefärbte Abscheidung erhalten, welche getrocknet nicht ganz 0,5 g betrug. Durch weiteres Ausschütteln, auch mit Ammoniumkarbonat- und Kalihydratlösung, wurde keine weitere Ausbeute erhalten. Dieser Körper kristallisierte nicht. Eine alkoholische Lösung desselben reagierte schwach sauer. Der gereinigte Körper schmolz bei 84—86°.

Nach Abziehen des Äthers von der mit Alkali erschöpften ätherischen Lösung, blieb ein weicher, gelbgefärbter Rückstand. Derselbe unter KOH-Zusatz der Wasserdampfdestillation unterworfen,

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1864, S. 94 und 249.

[2]) Liebigs Ann. 172 (1874), S. 93.

[3]) Liebigs Ann. 143 (1867), S. 290.

[4]) Arch. neerl. sc. ex. et nat. VI. (1871), S. 426.

[5]) Etude comparée sur l'acide abiétique et l'acide pimarique. Thèse, Berne 1883.

[6]) Ber. d. chem. Ges. 17 (1884), S. 1884.

[7]) Ebenda 18 (1885), S. 2165.

[8]) Ebenda 19 (1886), S. 2167.

[9]) Verhandlungen des internationalen pharmazeut. Kongresses in Paris, August 1900.

[10]) Arch. Pharm. 1900, S. 645.

gab noch Spuren ätherischen Öles, welche jedoch in der Vorlage sofort verharzten, ab. Der zurückbleibende Körper war resistent gegen Kali, nicht kristallisationsfähig und in allen üblichen Lösungsmitteln löslich; er blieb trotz monatelangem Destillieren mit Wasserdampf weich. Dieser resenartige Körper schließt sich in seinem ganzen Verhalten dem Bordoresen (vgl. hinten unter Bordeaux-Terpentin) eng an.

Nur durch monatelanges Stehen im Exsiccator über konzentrierter H_2SO_4 war es möglich, denselben fest und zerreiblich zu erhalten. Er stellte dann ein braunes Pulver dar. Alle Reinigungsversuche waren vergeblich. Um wenigstens einige Anhaltspunkte zu haben, wurde der Schmelzpunkt bestimmt und einige Elementaranalysen ausgeführt.

Der Körper schmolz ungenau zwischen 120—130°.

Die Verbrennungen ergaben:

In Prozenten:				Berechnet für die Formel $C_{20}H_{34}O$:	
I.	II.	III.	Im Mittel:		
C: = 82,72	82,98	82,80	82,82%	C: 82,75	H: 11,78.
H: = 11,54	11,71	11,55	11,60 „		

Der Körper ist also dem Juroresen (s. d.) homolog.

Auf diese Elementaranalysen ist jedoch kein allzugroßes Gewicht zu legen, da es nicht möglich war, den Körper ganz farblos zu erhalten. Immerhin hat sich doch im Laufe der Untersuchung soviel herausgestellt, daß bei der Oxydation des Terpentinöles an der Luft hauptsächlich ein resenartiger Körper entsteht, und nur wenig einer Resinolsäure.[1]) Es dürfte daher die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß die Resene der Terpenharze (die Terporesene) in engeren Beziehungen zu den Terpenen, besonders den Polyterpenen stehen, als die Resinolsäuren. Ob die in den Resinolsäureharzen (Terpenharzen) gefundenen Resene einer nachträglichen „Verharzung“ des ätherischen Öles außerhalb der Pflanze ihre Entstehung verdanken, ist noch nicht erwiesen, erscheint aber wahrscheinlich. Man könnte aber auch an eine Entstehung der Resene aus den Terpenen in den Harzbehältern denken.

Wir werden später sehen, daß viele Harzsubstanzen leicht oxydabel sind. Diese Eigenschaft können sie schon in der Pflanze selbst betätigen, dann nachdem das Sekret ausgeflossen und am Baume erstarrt ist und endlich auch, nachdem es abgesammelt wurde. Demnach wären gewisse Harzsubstanzen — namentlich die Coniferenharze — einer fortdauernden Veränderung unterworfen.

[1]) Auch Maly erhielt aus verharztem Terpentinöl keine Abietinsäure.

Nach Spiller[1]) nimmt Kautschuk in Naphtha gelöst und auf Baumwollzeug aufgestrichen der Luft ausgesetzt Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein in Benzol lösliches Harz. Die Analyse des Körpers ergab: C = 64,0 H = 8,46 O = 27,54. Auch durch W. A. Miller und Clark[2]) ist festgestellt, daß Kautschuk an Luft und Licht sich verändert. Auch Burghardt[3]) konstatierte die Bildung eines Harzes.

Daß der Kohlenwasserstoff der Guttapercha beim Liegen an der Luft in einen sauerstoffhaltigen, alkohollöslichen Körper von Fluavilcharakter übergeht, habe ich durch Versuche mit O. Müller festgestellt.

Weger konstatierte bereits 1898,[4]) daß, wenn man z. B. Leinöl dem Lichte und der Luft aussetzt, und die sich bildenden flüchtigen Produkte aufgefangen und analysiert werden, sich eine Proportionalität zwischen Jodzahl und aufgenommenem O ergibt, indessen nicht von 2 Atomen Jod auf 1 Atom O, sondern auf 2 Atome O, ein Verhältnis, wie es die Superoxydbildung voraussetzt.

Schon Maly fand übrigens, daß die aus dem Colophonium durch Alkohol ausgezogenen kristallisierten Harzsäuren an der Luft, besonders beim Erwärmen auf 80—100° an Gewicht zunehmen,[5]) also wohl Sauerstoff absorbieren. (In einem Falle betrug die Vermehrung 0,0053 auf 0,2.)

Weger machte dann sowohl mit fetten Ölen wie mit Harzen systematische Versuche,[6]) aus denen hervorging, daß die Harze, in dünner Schicht ausgebreitet, in der Tat an Gewicht zunehmen.

Die Gewichtszunahme belief sich bei je zwei zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Versuchen für

Amerikan. Colophonium	im Mittel auf	8,2 %
„ „ erhitzt	„ „ „	11,7 %
Kalkhartharz	„ „ „	10,0 %
Dammar	„ „ „	6,3 %
Sansibarcopal, geschmolzen	„ „ „	12,0 %
Manilacopal	„ „ „	7,7 %

[1]) Chem. Centralbl. 1865 S. 495, Dingl. polyt. Journ. 176 S. 157.

[2]) Journ. chem. soc. (1865) 18, S. 280.

[3]) Dingl. polyt. Journ. 199, S. 511.

[4]) Chem. Rev. über d. Fett- und Harzindustrie 1898.

[5]) Lieb. Ann. 1872. 161. S. 115.

[6]) Max Weger, Die Sauerstoffaufnahme der Öle und Harze. Leipzig, Baldamus. 1899 (auch Chem. Revue 1898, Heft 11 u. 12). Auch Kissling und Lippert haben sich mit der „Sauerstoffaufnahme der Harze" beschäftigt.

Daß Harzöl Sauerstoff aufnimmt, ist erwiesen. In einem Falle nahm 1 g 181 ccm O auf.

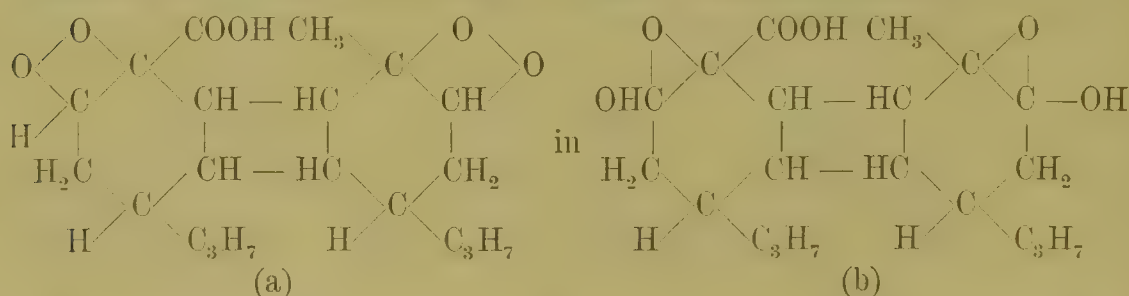
Bekannt ist auch, daß die sog. Verwitterungsschicht beim Bernstein einer Autoxydation ihre Entstehung verdankt. Dasselbe dürfte mit den Verwitterungsschichten der recent-fossilen Copale der Fall sein.

Am energischsten hat neuerdings Fahrion[1]) die Autoxydation beim Colophonium vertreten. Er ist der Ansicht, daß der im Petroläther unlösliche Anteil des Colophoniums oxydierte Harzsäuren enthalte, deren Menge bei fortschreitender Oxydation zunimmt. Reichardt sah schon früher etwas ähnliches beim Mastix. Er fand, daß der benzinlösliche Teil des Mastix nach dem Verdunsten des Benzins und Liegen an der Luft allmählich teilweise in Benzin unlöslich wurde. Je länger er der Luft ausgesetzt wird, um so mehr wird unlöslich.

Fahrion nennt die Oxydationsprodukte Oxysäuren (oxydierte Fettsäuren Lewkowitsch), Superoxyde. Er fand, daß beim längeren Liegen des Colophoniums an der Luft der in Petroläther lösliche Anteil sich vermehrt (um 2,3—11,3 %) und daß die krist. Abietinsäure beim Liegen an der Luft an Gewicht zunimmt, was übrigens schon Maly wußte.

Die bei der Autoxydation der Silvinsäure zunächst entstehenden petrolätherunlöslichen Substanzen (die oxydierten Harzsäuren) sollen sich infolge von Erwärmen oder Einwirkung von Alkalien zu petrolätherlöslichen Verbindungen umlagern.

Fahrion denkt sich die Autoxydation in der Weise, daß zunächst ein Superoxyd (a) entstehe, dann Tetraoxysilvinsäure (b). Die



im Colophonium enthaltenen unverseifbaren Körper faßt Fahrion als sekundäre Autoxydationsprodukte der Sylvinsäure auf.

„Die Autoxydation der Silvinsäure“ sagt er, „geht in zwei Phasen vor sich. Zunächst wird eine doppelte Bindung gesprengt und ein O-Molekül angelagert. Es entsteht das in Petroläther unlösliche Superoxyd ($C_{20}H_{30}O_4$), welches sich beim Erhitzen umlagert

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1901.

zu Dioxysilvinsäure ($C_{20}H_{29}(OH)O_3$)". Bei der Oxydation mit Permanganat soll Tetrahydroxysilvinsäure entstehen. Doch das sind Hypothesen.

Ich bin der Ansicht, daß Autoxydationen in der Tat bei Harzkörpern vorkommen können — ich halte sie sogar für sehr wahrscheinlich — aber ganz einwandfrei noch bis vor kurzem nicht nachgewiesen waren. Die Frage ist nur so exakt zu lösen, daß man, anstatt mit komplizierten Gemischen, wie es z. B. das Handels-Colophonium ist, zu arbeiten, von reinen, farblosen, kristallisierten Harzsäuren ausgeht, diese analysiert, der Luft aussetzt und wieder analysiert. Denn bei einem Gemische wissen wir ja nie, an welchem seiner Bestandteile sich die Autoxydation abspielt. Doch ist man neuerdings der Sache beim Colophonium experimentell näher getreten. Die Resultate sind bemerkenswert und erscheinen mir einwandsfrei.

Labatut[1]) studierte die Bedingungen, unter denen das Colophonium sich färbt, eine Frage, die für die Praktiker insofern von Wichtigkeit ist, als die ungefärbten Colophone einen höheren Preis erzielen. Er kam zu dem Resultate, daß der Sauerstoff der Luft die einzige Ursache dieser Färbung sei, sei es, daß er während der Fabrikation vom Colophonium oder schon im Walde draußen am Baume vom Rohharze aufgenommen werde. Wie schon Weger zeigte auch Labatut zunächst, daß Colophonium an der Luft eine Gewichtsvermehrung erfährt. Er wies nun nach, daß dies auf die Aufnahme von Sauerstoff zurückgeführt werden müsse. Diese Absorption wird mit steigender Temperatur eine sehr beträchtliche und strebt einer Grenze zu, die abhängt von der Menge des angewendeten Colophoniums, vom Druck und der Temperatur. Labatut beobachtete beim Erhitzen von Colophonium in Sauerstoffgas eine starke Druckverminderung und konstatierte die Bildung von Kohlensäure und Wasser. Er bezeichnet daher die O-Absorption als eine Art langsame Verbrennung. Parallel hiermit geht nun die Dunklerfärbung des Colophoniums. Sie soll nach Labatut der absorbierten O-Menge annähernd proportional sein. Um diese auf der Aufnahme von Sauerstoff beruhende Färbung zu verhindern, schlägt der Verfasser vor, die Destillation des Harzes in einer sauerstofffreien Atmosphäre vorzunehmen.

[1]) Sur la coloration de la colophane. Soc. des sciences physiques et natur. de Bordeaux 1903.

2*

Labatut resumiert: Nach 48stündigem Erhitzen auf 140° zeigt das in Stickstoff oder Kohlensäure erhitzte Colophonium noch die gleiche hellgelbliche Farbe, während das in Sauerstoff erhitzte tief dunkelrot geworden ist. „La coloration que prend la colophane sous l'action de la chaleur dépend de l'atmosphère gazeuse au sein de laquelle elle est chauffée.“ „La coloration que prend la colophane, chauffée à l'air, aux températures habituellement réalisées dans les alambics de distillation, est uniquement causée par l'oxygène absorbé soit pendant, soit avant la chauffe.“

Und ferner: „A une température donnée, sous une pression donnée, un poids déterminé de colophane ne peut absorber qu'un poids déterminé d'oxygène. Cette quantité augmente avec la température et avec la pression de l'oxygène, qui surmonte la colophane. La vitesse d'absorption augmente avec la température, avec la pression et avec la surface de contact de la colophane avec l'oxygène. Enfin la couleur que prend dans ces conditions la colophane ne dépend sensiblement que de la quantité d'oxygène absorbé par l'unité de poids.“

Die Versuche von Labatut hat Herr Rauschenbach wiederholt.[1]) Er fand, daß sich in einer Atmosphäre von Wasserdampf und Kohlensäure das Colophonium bei der Destillation ebenso färbt wie in Luft.

Rauschenbach arbeitete mit Lösungen des Colophoniums in Eisessig, die beim Stehen an der Luft, besonders rasch aber bei höherer Temperatur sich dunkler färben (alkoholische Lösungen zeigen dies in geringerem Grade). Daß bei dieser Färbung der Luftsauerstoff eine Rolle spielt, zeigt folgender Versuch. Zwei Lösungen desselben Colophoniums in Eisessig wurden während 7 Stunden im Wasserbade auf 85° erhitzt. Die Erwärmung erfolgte in Reagensröhren gleicher Größe, von denen die eine mit einem kurzen weiten Kühlrohr, die andere mit einem engen langen in eine kapillare Spitze auslaufenden Rohre versehen war. Nach Beendigung des Versuches zeigte sich, daß beide Lösungen dunkler geworden waren, die mit dem Capillarrohr war aber viel heller als die andere. Der direkte Beweis für die Sauerstoff-Absorption wurde dann in der Weise erbracht, daß die zehnprozentigen Colophonlösungen in geschlossenen Ballons erhitzt wurden und zwar in Berührung mit Luft, deren Sauerstoffgehalt nach Beendigung des Versuches (mit alkalischer Pyrogallollösung) bestimmt wurde. Es zeigte sich, daß nach 12stündigem Erhitzen auf 85° 97 % des Sauerstoffes absorbiert worden waren.

[1]) Briefliche Mitteilung.

Nach 36 Stunden wurde gar keiner mehr gefunden. Die Färbung hatte dabei nach 12 Stunden um das 10fache, nach 36 Stunden um das 38fache zugenommen und schritt sogar noch weiter vor, als in einem anderen Versuche 48 Stunden erhitzt wurde.

Die Sauerstoff-Absorption konnte immer auch nachgewiesen werden, wenn die Harzsäuren im festen Zustande erhitzt wurden. Sowohl die durch Extraktion mit KOH und Fällen mit Salzsäure dargestellten reinen, wie die durch Filtration an der Saugpumpe erhaltenen rohen Harzsäuren zeigten dasselbe Verhalten.

Es waren absorbiert Prozente Sauerstoff:

	bei den reinen Harzsäuren	bei den rohen Harzsäuren
Nach 2 Stunden	29 %	38 %
„ 24	77 %	80 %

Das Mehr bei den rohen Harzsäuren ist auf die Gegenwart von ebenfalls O absorbierendem Öl zurückzuführen.

Steht somit die Aufnahme von Sauerstoff seitens des Colophoniums nach den Untersuchungen von Labatut und Rauschenbach außer Zweifel, so scheint es sich doch mit der Färbung nicht ganz so zu verhalten, wie Labatut meint. So lange man bei Temperaturen unter 100° nur 2—12 Stunden erhitzt, sind die Färbungen, die man in Luft oder Kohlensäure erhält, ziemlich gleich. Nach 24 Stunden aber ist bei dem Versuche in Kohlensäure ein stationärer Zustand erreicht, während die Färbung beim Luftversuche noch weitere Fortschritte macht. Erhitzt man dann bei höheren Temperaturen, z. B. bei 135°, so konstatiert man schon nach zwei Stunden einen Unterschied zwischen Luft und Kohlensäure, der immer deutlicher hervortritt, je länger man erhitzt. Die Färbungszunahme in CO_2 ist dabei eine sehr langsame, ohne jedoch einen deutlichen Stillstand zu erreichen. Wenn man überdies die Intensität der Färbung, die man nach 2 Stunden bei 85° erhält, mit derjenigen bei 135° vergleicht, so fällt der gewaltige Unterschied auf, der sich trotz Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff einstellt. War im ersten Falle die Färbung auf das Doppelte des ursprünglichen Betrages gestiegen, so beträgt sie im letzteren Falle das Zehnfache. Ausnahmslos konnte konstatiert werden: selbst bei Abwesenheit von O mit der Temperatur wachsende Färbungszunahme. Hier spielt offenbar der vor dem Versuche vom Colophonium oder der gemme molle absorbierte O eine Rolle.

Diese interessanten Versuche, durch die nunmehr eine unter gewissen Bedingungen erfolgende O-Aufnahme seitens der Harze

erwiesen ist, sollten nun an reinen kristallisierten Harzsäuren wiederholt werden; denn das Colophonium ist ja bekanntlich ein Gemisch. Die Frage ist sehr wichtig, auch experimenteller Behandlung zugänglich.

Oft dürfte Autoxydation mit Polymerisation sich verbinden.

Sehr merkwürdig ist die Oxydation, welche das Harz des Japanlackes erfährt. Hier ist eine Oxydase (die Laccase) tätig (s. d.) und das Produkt ist außerordentlich widerstandsfähig.

Das bei vielen Harzen beobachtete Drehungsvermögen kann einen verschiedenen Grund haben. Es kann sowohl Teilen des ätherischen Öles zukommen, wie auch Anteilen des eigentlichen Harzkörpers. Die Idee, die Bestimmung der Drehung als ein Mittel, die Reinheit der Harzsäuren zu kontrollieren, hat sich vorläufig nicht als durchführbar erwiesen, da sowohl die Drehung selbst, wie auch ihr Betrag von Umständen abhängig ist, die noch nicht klar erkannt sind.

Es mögen an dieser Stelle einige beobachtete Drehungen angegeben werden.

Abietinsäure	Schmpkt.	149—156 °	= — 31,89 ° bis — 36,26 °
Abietinsäure	„	153—154 °	= — 69,96 °
γ-Abietinsäure	„	153—154 °	= — 35,75 °
Palabietinsäure	„	143—144 °	= — 68,42 °
Mit Salzsäure abgeschiedene Iso-Palabietinsäure	Schmpkt.	153—154 °	= — 85,14 °
Dextropimarsäure	„	210—211 °	= + 72,5 °
Laevopimarsäure	„	140—150 °	= — 272 °
Hallers Silvinsäure			= — 53 °
Valentes Abietinsäure			= + 37,87 °
Bischoffs Isosilvinsäure			= + 63 °
Peters' Säure aus Canadabalsam			= — 58,14 °
Hackendahls Säure aus Black Pitch			= — 36,09 °
Kuntz' Säure aus Burgunderpech			= — 18,45 °
Kuntz' Säure aus Colophonium			= — 32,28
Caillots Pimarsäure	Schmpkt.	125 °	= — 92,7 ° bis — 78,6 °
Podocarpinsäure	„	187—188	= + 136 °
α-Amyrin	„	181—181,5	= + 91,59 ° = (91 ° 36′)

β-Amyrin	Schmpkt. 193—194°	= + 99,81°
		= (99° 36′)
Storesinol	„ 156—161°	+ 13° 32′
Styresinol	„ 161—162°	+ 52°

Eine noch gar nicht aufgeklärte Erscheinung ist die, daß zahlreiche Harzkörper, aber nicht alle, wenn man sie mit Alkalilösungen (z. B. Ammonium- oder Natriumcarbonat) ausschüttelt, ihr Drehungsvermögen verlieren. Das ist mir namentlich bei den Coniferenharzsäuren aufgefallen. Eine Erklärung vermag ich für diese merkwürdige Erscheinung nicht zu geben.

So habe ich sowohl bei einer Pimarsäure aus französ. Galipot, wie bei der Laricinolsäure aus Lärchenterpentin, wie auch bei der Abietinsäure aus amerikanischem Colophonium und der Abietolsäure aus Straßburger Tannenterpentin beobachtet, daß ihr Drehungsvermögen verloren ging, wenn dieselben in ätherischer Lösung mit Alkali ausgeschüttelt wurden. Andererseits zeigte die ebenfalls, aber mit Ammoncarbonat, ausgeschüttelte Kaurinsäure deutliche Drehung (= 51,66).

Die Einschlüsse, welche sich in zahlreichen Harzen finden, können doppelter Art sein. Sie können (abgesehen von Luftblasen, Wassertropfen, Sand oder dergl.) der Flora oder der Fauna angehören — oder auch beiden.

Am häufigsten sind die Fälle, wo man besonders in den schlechteren Sorten der Harze Organe oder Organ-Fragmente der Stammpflanze findet. Diese Einschlüsse können sogar für die richtige Bestimmung der Stammpflanze von Wichtigkeit werden. So ist z. B. aus den im Bernstein sich findenden Pflanzenresten (Nadeln, Blüthenorganen, Holzstücken) die Stammpflanze rekonstruiert worden.[1]) Ebenso konnte nach den aus dem siebenbürgischen Harze ausgelesenen Pflanzenteilen, besonders den Nadeln, von Mayr und mir festgestellt werden, daß die Fichte (Picea excelsa) die Stammpflanze dieses Harzes sein muß. Durch genauen anatomischen Vergleich der aus der Siambenzoë ausgelesenen Holz- und Rindenstücke mit authentischem Material an Styrax Benzoin aus Sumatra und Java haben Svendsen und ich den Nachweis geführt, daß wenigstens anatomisch kein Unterschied zwischen den beiden Stammpflanzen der Siam- und Sumatrabenzoë besteht. Vollständig konnte auch durch Berg die Stammpflanze des Euphorbiums,

[1]) Ich verweise hier besonders auf das Werk von Conwentz, Monographie der baltischen Bernsteinbäume, Danzig 1890.

Euphorbia resinifera Berg, nach den aus der Drage ausgelesenen Organen (Blüten, Früchten, Blättern, Stengeln) rekonstruiert werden und es gelang leicht, nach den im Ammoniacum fast regelmäßig sich findenden Früchten und Stengeln festzustellen, daß in der Tat Dorema Ammoniacum die Stammpflanze dieses Gummiharzes ist. Auch in den übrigen Gummiharzen findet man oft Stengel- oder Wurzelstücke der Stammpflanze. Daß der Stocklack noch ganz regelmäßig die Stengel von Schleichera trijuga einschließt, hat ihm ja den Namen gegeben. Besonders reich an Rindenfragmenten pflegt das Bursa-Opopanax zu sein, auch in der Myrrha findet man dergleichen. In Resinose begriffene Gewebspartien schließen außer Benzoë auch Palmendrachenblut und namentlich das rote Acaroid[1]) ein.

Aber nicht nur Fragmente der Stammpflanze finden sich in Harzen und Gummiharzen. Bisweilen — wennschon seltener — sind auch wohl meist durch den Wind in die beim Austreten weiche Balsammasse hineingewehte Fragmente anderer Pflanzen darin zu finden, so daß man mit der Heranziehung der pflanzlichen Einschlüsse zu diagnostischen Zwecken vorsichtig sein muß. Hierher gehören auch die Schimmelpilz-Mycelien und -Sporen, die man da und dort, wennschon selten, bei den Harzen und Gummiharzen findet. Meist sind sie nur auf der Oberfläche zu finden, denn da die Harze z. T. wenigstens wohl antiseptische Eigenschaften besitzen, kommt es im Innern meist zu keiner Entwicklung der hineingelangenden Pilzsporen.

Hier und da gelangen auch kleine Tiere, besonders Insekten, in die Balsammasse, werden von ihr festgehalten und eingeschlossen. So hat man bekanntlich fast die ganze niedere Fauna der Bernsteinwälder aus den tierischen Einschlüssen des Bernsteins rekonstruieren können. Auch in Copalen habe ich oft Insekteneinschlüsse gefunden, ebenso finden sich bisweilen namentlich Ameisen im Sandarac (Vogl).

H. Mayr[2]) hat auf Grund zahlreicher Untersuchungen einige Gesetze der Harzverteilung (wenigstens für die Coniferen) aufgestellt.

Den harzreichsten Teil der Bäume bildet das Wurzelholz, den harzärmsten das Holz des astlos gewordenen Stammes und die Rinde. Dem Wurzelholz kommt an Harzreichtum zunächst der Erdstamm oder

[1]) Vgl. die Abbild. 32 in Wiesners Rohst. d. Pflanzenr.

[2]) Das Harz der Nadelhölzer, Berlin 1894 S. 61.

Wurzelanlauf (bis 2 m über dem Boden), sodann das Astholz, dann der bekronte, endlich der astlose Stamm. Die Südhälfte des Stammes ist harzreicher als die Nordhälfte. Der Splint ist stets ärmer an festem Harz als das Kernholz. Die Harzmenge steigt mit dem Alter des Baumes, deshalb sind die inneren Kernholzlagen harzärmer als die äußeren. Auf warmem Standort wird mehr Harz produziert wie auf kaltem. Die Randbäume des Waldes, die in lichten Beständen, an Südhängen, in südlicheren Breiten vorkommenden liefern mehr Harz als die anderen. Bodentrockene Lagen (lockere, sandhaltige Böden) erzeugen mehr Harz als bodenfeuchte. Im Ast- und Wurzelholze ist die Oberseite harzreicher als die Unterseite.

Ich möchte dem aber noch beifügen, daß auch der Grad und die Menge der Verwundungen, die sich an dem Baume finden, sehr für die Gesamt-Harzmenge in Betracht kommt. (Vgl. das Kapitel Harzfluß.)

Nach Mayr produziert Kiefer und Lärche am meisten, die Tanne am wenigsten Harz. Ein Kubikmeter Splintholz des stehenden Baumes enthält bei der

Kiefer	21,1 ko Harz	33,1 ko Terpentinöl
Lärche	18,3	38,2
Fichte	9,4	32,4
Tanne	3,2	60,0

Aber auch hier ist zu berücksichtigen, daß ganz gesunde Bäume einen anderen Gehalt aufweisen werden, als verwundete oder gar stark verletzte.

Bei der „Harznutzung“ lieferte nach Mayr ein Durchschnittsbaum im ersten Jahre:

Kiefer	7,4 ko und (berechnet):	Pinus	Khasiana	7,0 ko
Lärche	6,1	„	Merkusii	6,0
Fichte	3,1	„	australis	4,2
Tanne	1,1	„	austriaca	3,8
		„	maritima	3,0[1])
		Picea	excelsa	0,5

Nach Mayr besteht für jeden Harzbaum eine einfache Beziehung zwischen Harzproduktion und Klima in der Weise, daß die Abnahme in der Harzmenge mit der Abnahme in der Wärme des Klimas parallel läuft.

Bei der Schwarzföhre wurde von anderer Seite festgestellt, daß warme und windgeschützte Lage und warmer Sommer, freier Stand

[1]) Diese Zahl ist viel zu niedrig gegriffen.

und Kronenreichtum der Bäume und endlich Kalksandboden die Harzausbeute und den Reichtum des Peches an Terpentinöl vergrößern und daß ein Baum, je länger er geharzt wird, ein um so ölreicheres Produkt liefert.

Daß bisweilen die Wurzel ein anderes Harz enthält wie der Stamm, geht aus den Untersuchungen Ducommuns hervor. Die Frage bedarf jedoch weiteren Studiums.

Daß das Harz des primären Harzflusses anders zusammengesetzt ist als das des sekundären, ist für mehrere Fälle wahrscheinlich gemacht. Auch die Überwallungsharze haben eine ganz andere Zusammensetzung wie das normale Harz der betr. Pflanze (siehe den speziellen Teil).

Daß die Harze, besonders in Lösung lichtempfindlich sind, wußte schon Hermbstädt (S. 80). Über Phosphoreszenzerscheinungen bei Harzen machten Jonas und Bonastre einige Mitteilungen (S. 82 Anm. 7 und 89).

Ob Harze Strahlen aussenden, die auf die photographische Platte einwirken, ist noch nicht sicher entschieden.[1]) Stöckert führt die beobachtete Wirkung auf die photographische Platte auf das sich auf der Oberfläche der Harze bildende Wasserstoffsuperoxyd zurück, dessen Strahlung (bezw. Jonenwirkung) erwiesen ist. Man hätte es darnach mit einer mittelbaren Strahlung zu tun.

Man kann die Harze in folgender Weise einteilen:

1. Gummiharze, enthalten neben Harzen noch Gummi: Asa foetida, Galbanum, Ammoniacum, Sagapen, Myrrha, Olibanum, Opopanax, Gutti.
2. Balsame, besitzen halbflüssige oder flüssige Konsistenz: Perubalsam, Copaivabalsam, Gurjunbalsam, Canadabalsam, Terpentin, Styrax, Elemi weich.

   NB. Die Franzosen verstehen unter „Balsam“ die Benzoësäure und Zimmtsäure enthaltenden Sekrete.
3. Harze (im engeren Sinne), fest, enthalten kein Gummi. Benzoë, Copal, Dammar, Colophonium, Galipot, Acaroid, Mastix, Sandarac, Drachenblut, Bernstein, Tolubalsam.

Der Einteilung in 1. Recente (z. B. Galipot) 2. Recent-fossile (Copale) 3. Fossile Harze (Bernstein) wurde schon oben gedacht.

---

[1]) Vgl. E. von Aubel, Compt. rend. 138 p. 961 J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 64, 409 (1899). Kufferath und Merkens Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1095. Stöckert, Neue Strahlen in Harzen ebenda S. 1671.

Die Einteilung in Hartharze, Weichharze, Brenzharze, Balsame und Federharze kann als veraltet beiseite gelassen werden. Die Federharze stellt man besser in die Gruppe Kautschuk und zwischen Hartharz und Weichharz (zwischen den Fingern knetbar) bestehen zahlreiche Übergänge, sodaß sich überhaupt keine scharfe Grenze ziehen läßt. Die Brenzharze (Brandharze) gehören zu den Teeren. Die von Bonastre eingeführte Bezeichnung Sous-resines für die in verdünntem Alkohol unlöslichen, meist kristallinischen Anteile und der Ausdruck Halbharze für an kristallinischen Bestandteilen reiche Harze oder die Gummiharze sind ebenso wie der Ausdruck Resinoide (Brandes) für in Wasser lösliche Bestandteile (S. 90) wohl entbehrlich.

Die Einteilung von Fr. Lewton[1]) ist weder rationell noch bietet sie wesentlich neues. Über ältere Einteilungen vgl. S. 84—90 und S. 99.

Von physiologischen Gesichtspunkten aus lassen sich unterscheiden (Ref. bedient sich in botanischen Vorlesungen dieser Einteilung):

1. Physiologische Harze, d. h. solche, die als normale Bildungen des Pflanzenkörpers zu betrachten sind, die also beim Verletzen des Organs direkt ausfließen (Mastix, Sandarac).
2. Pathologische Harze, d. h. solche, die erst infolge von Verwundungen entstehen (Terpentin, Styrax, Perubalsam, Elemi).

Physiologisch sind die Harze als Sekrete, als Auswürflinge des Stoffwechsels zu betrachten. Wenigstens ist kein Fall bekannt, daß sie wieder resorbiert und in den Stoffwechsel zurückgeführt werden. Einmal ausgeschieden, bilden sie sich nicht wieder zurück. Ihre Bedeutung scheint wenigstens z. T. darin zu liegen, bei Verletzungen als Wundbalsam zu dienen, einen Wundverschluß herzustellen.

Die eigentlichen „Überwallungsharze“ sind aber merkwürdigerweise chemisch verschieden von den normalen und pathologischen Sekreten der Pflanze. Hier müssen wohl innere Umlagerungen und postmortale Veränderungen angenommen werden.

Eine auf die Bestandteile gegründete, also rationelle, chemische Einteilung ist von mir vorgeschlagen worden.[2]) (Die Bezeichnung „echte“ Harze benutze ich im Gegensatz zu der Bezeichnung „Gummiharze“ für in Alkohol lösliche Harze.) Ich unterscheide:

[1]) Abgedruckt in Real-Enzyklop. d. ges. Pharmacie, Artikel Harze und K. Dieterich, Analyse der Harze, J. Springer 1900.

[2]) Zuerst in der ersten Auflage dieses Buches (1900). Vgl. auch Pringsheims Jahrb. 1893 S. 370, Verh. d. Wiener Naturforschervers. 1894 S. 554 und Tschirch, System der Sekrete in Pharm. Centralh. 1906 S. 329.

A. **Resinotannol-** oder **Tannolharze, Resinharze** enthalten Resinotannolester (Tannolresine).

I. Benzharze. Echte Harze; enthalten Ester der Benzoësäure, Zimtsäure oder Paracumarsäure:

Benzoë, das Harz von Styrax officinalis, Balsamo di Guapilla, Perubalsam, Tolubalsam, Acaroid, Palmendrachenblut, Aloëharze.

Anhang (Resinolresinharze): Styrax, Rassamalaharz, Hondurasbalsam.[1])

II. Umbelliferenharze, Gummiharze; enthalten Salicylsäure-, Ferulasäure- oder Umbelliferonäther oder Ester, daneben Gummi und eine Gummase:

Ammoniacum, Galbanum, Laretiaharz, Sagapen, Asa foetida, Umba-Opopanax (Bolaxgummi)

Anhang: Araliaceenharze.

B. **Resenharze,** enthalten Resene als charakteristischen Bestandteil.

I. Burseraceenharze.

α) Gummiharze:

Bursa-Opopanax, Myrrha, Bdellium, Olibanum, Takamahac ex parte.

β) Echte Harze:

Elemi, Takamahac ex parte, Meccabalsam, Baume à cochon.

II. Anacardiaceenharze:

α) Gummiharze: Goma Archipin.

β) Echte Harze: Mastix, Chiosterpentin.

III. Dipterocarpeenharze:

Dipto-Dammar, Saulharz, Doonaharz, Gurjunbalsam und andere Dipterocarpusbalsame.

Anhang: Weißer Perubalsam.

C. **Resinolsäureharze,** enthalten keine Ester, sondern vorwiegend Harzsäuren.

I. Coniferenharze.

a) Recente Coniferenharze.

α) Physiologische Harze, Harze des primären Harzflusses:

Sandarac, Podocarpusharz, Straßburger Terpentin, Canadabalsam, Oregonbalsam, Araucariaharze.

[1]) Können auch als besondere Gruppe den Tannolresinen gegenübergestellt werden. Sie werden hier den Benzharzen angereiht, da sie vieles mit diesen gemein haben.

β) Pathologische Harze, Harze des sekundären oder eigentlichen Harzflusses:

A. Pinusharze.

Französischer und portugiesischer Terpentin, Barras und Galipot, Nordamerikanischer Terpentin und Sarape, Abietene, Österreichischer Terpentin und Scharrharz, Ungarischer Terpentin, Karpathischer Terpentin, das Harz von Pinus haleppensis, das Harz von Pinus silvestris, das Harz von Pinus Strobus, Aceite de Abeto und Ocote Terpentin, das Harz von Pinus longifolia, Assam- und Birma-Terpentin, Japanischer Terpentin.

B. Harze anderer Coniferengattungen:

Fichtenharz (Juraterpentin, Siebenbürg. Resina pini, Schwarzwald.-Voigtländ.-Thüringisches Pech, Waldweihrauch, Wurzelpech, Russisches weißes Pech, Lärchenterpentin, Rimuharz.

γ) Überwallungsharze.

Anhang α) Produkte nachträglicher Verarbeitung: Colophonium, Terebinthina cocta, Wasserharz.

β) Produkte der trockenen Destillation: Harzessenz und Harzöle, Teere.

b) Recent-fossile Coniferenharze:

Kaurie Copal, Manila Copal (Agathocopale).

c) Fossile Coniferenharze:

Bernstein, bernsteinähnliche Harze, andere fossile Coniferenharze.

Die Harzprodukte der Coniferen kann man auch in folgende Gruppen bringen („pharmakognostische Einteilung")

1. Terpentin-Gruppe: Terebinth gallica, veneta, canadensis argentoratensis usw.
2. Resina pini-Gruppe: Resina pini, Galipot, Barras, Überwallungsharze, Manila-Copal, Kaurie-Copal, Sandarac.
3. Colophonium-Gruppe: Colophonium, Wasserharz, Terebinthina cocta.
4. Terpentinöl-Gruppe: Ol. terebinth, Ol. pini, Ol. templin.
5. Theer-Gruppe: Pix liquida, Ol. cadinum, Harzessenz, Harzöl.

II. Agaricusharz.

III. Caesalpinioideenharze:

Ostafrikanische oder Trachylobo-Copale (Sansibarcopal), westafrikanische oder Copaibo-Copale und südamerikanische oder Hymenaeo-Copale, Copaivabalsam, Hardwickiabalsam, Cativobalsam.

Anhang: Silphiumharz.

D. Resinolharze, enthalten vorwiegend Resinole:

Guajacharz.

E. Aliphatoresine, Aliphatische (oder **Fett-**) **Harze,** enthalten vorwiegend aliphatische Substanzen.

Stocklack, Gummilack von Madagaskar, Thapsiaharz.

F. Chromoresine (oder **Farbharze**), Harze, deren Reinharz gefärbt ist.

Gummigutt, Xanthochymusharz.

G. Enzymoresine, Harze, deren Harzkörper von einer Gummase (Laccase) begleitet wird:

Japanlack.

H. Glucoresine, Harze, die Zuckerester oder Zuckeräther enthalten:

Jalapenharz, Orizabaharz, Turpethharz, Tampicoharz, Harz d. brasilian. Jalape, Scammoniumharz.

I. Lactoresine, Milchsäfte, in Milchröhren enthalten.

a) Guttaperchagruppe, meist Sapotaceenmilchsäfte, die neben oft kristallinischen „Harz“-Substanzen (Albane, Fluavile) vornehmlich einen Kohlenwasserstoff, die Getah-Gutta, enthalten:

Guttapercha von Sumatra und Neu Guinea, Bassiaguttapercha, Getah adjak, Madár Guttapercha, Bresk von Borneo, Karitegutta, Gutta von Guengen, Balata, Getah von Mimusops Henriquesii, Chicle.

b) Kautschukgruppe, enthalten neben sehr wechselnden, oft geringen Mengen „Harz“ vorwiegend einen Kohlenwasserstoff, die Kautschu-Gutta.

Euphorbiaceenkautschuk (Hevea, Manihot etc.), Artocarpeenkautschuk (Castilloa, Ficus), Apocyneenkautschuk (Landolphia, Kicksia, Tabernaemontana, Mascarenhasia etc.), Compositenkautschuk, Loranthaceenkautschuk.

c) Euphorbiumgruppe, enthalten Euphorbon.

Euphorbium und andere Euphorbiaharze.

d) Lactucariumgruppe:

Lactucarium.

K. Pseudoresine, Sekrete, die für Harze gehalten wurden, aber keine sind.

Angelim pedra, Eperuabalsam.

Dieser Einteilung[1]) liegen die wesentlichen, den Charakter des eigentlichen Harzkörpers bedingenden Substanzen zu Grunde. (Übersichten derselben finden sich am Ende des chemischen Teils.)

Es sind dies

1. die Resinotannole oder Tannole. Gerbstoffartige, aromatische Harz-Alkohole (Phenole) mit meist einer Hydroxylgruppe, die bisher kristallinisch nicht zu erhalten waren und deren Schmelzpunkt nicht zu bestimmen ist. Sie finden sich teils frei, teils — und dies hauptsächlich — als Ester, als Tannolresine. Sie sind gebunden an Benzoësäure oder Zimmtsäure oder Paracumarsäure oder beide bei der Gruppe der Benzharze; an Salicylsäure, Ferulasäure, Umbelliferon bei der Gruppe der Umbelliferenharze.
2. Resinole, farblose Harzalkohole, mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen z. T. gut kristallisierend. Sie finden sich teils frei, teils als Ester, als Resinolresine.
3. Resinolsäuren, Harzsäuren, die z. T. sehr schön kristallisieren, deren Lösung schwach sauer reagiert, die mit Metallen z. T. sehr gut charakterisierte kristallinischen Salze bilden und die sich fast immer frei im Harze finden. Sie bestimmen den Charakter der Coniferenharze und finden sich auch in den Harzen der Caesalpinioideen.
4. Resene. Indifferente relativ sauerstoffarme Substanzen, die vielleicht zu den Terpenen in Beziehung stehen. (Oxypolyterpene?); resistent gegen Reagentien, unlöslich in Alcalien, weder Säuren noch Alkohole oder Ketone. Sie bestimmen den Charakter der Burseraceen- und Dipterocarpeenharze.
5. Glucoresine. Harzester, die bei der Hydrolyse Zucker abspalten.
6. Resine. Mit diesem Namen werden die Harzester bezeichnet: Tannolresine = Resinotannolester, Resinolresine = Resinolester.

Hierbei sind nicht berücksichtigt die sog. Beisubstanzen, Körper, welche den eigentlichen Harzkörper, das sog. Reinharz, begleiten. Dazu gehört u. a. das Gummi und die Enzyme (in den

[1]) Eine allerdings nicht sehr kritische Zusammenstellung der Literatur von 8 Harzen findet sich in Max Kühn, Zusammenstell. u. krit. geordn. Darst. d. bis jetzt vorh. Arbeiten über d. chem. Charakt. folgend. Harze: Copal, Sandarac, Mastix, Elemi, Guajac, Drachenblut, Gummilack, Dammar. Apoth. Zeit. 1898. Vgl. auch Vesterberg, Öfversikt af hartsernas kemiska bestandsdelar, Svensk Kemisk Tidskrift 1903.

Gummiharzen), die unter dem Namen ätherisches Öl zusammengefaßten Körper (z. B. in Asa foetida, Galbanum usw.), ferner aromatische Säuren, z. B. Benzoësäure, Zimtsäure (Benzoë, Perubalsam), Alkohole, Aldehyde (z. B. Vanillin), flüssige Ester, die nicht den Charakter von Harzestern tragen, z. B. das Cinnameïn (Peru- und Tolubalsam). Gerade diese Körper geben zwar den Harzen oftmals ihren therapeutischen Wert, gehören aber nicht zum eigentlichen Harzkörper.

Unter diesen Beisubstanzen spielt der Gummi die eigenartigste Rolle. Nachdem ich nachgewiesen hatte, daß in den Sekretbehältern ein an Schleimsubstanzen reicher Beleg (der resinogene Beleg, siehe den botanischen Teil) vorkommt, lag es nahe, das die Harze bisweilen begleitende Gummi auf diesen Schleimbeleg zurückzuführen. Doch war noch immerhin der Widerspruch zu lösen, daß nicht alle in schizogenen Sekretbehältern gebildeten Harze Gummi enthalten. Die Coniferenharze sind z. B. mit wenigen Ausnahmen gummifrei, während die Umbelliferenharze und auch das Gummigutt sehr gummireich sind. Der Widerspruch löste sich, als ich durch vergleichende Untersuchungen feststellen konnte, daß der resinogene Beleg bei den Coniferen von Anfang an gering und dabei derb ist und oft frühzeitig resorbiert wird, während er bei den Umbelliferen sehr stark entwickelt und weich ist und lange erhalten bleibt. Die Sache verhält sich also so, daß beim Anschneiden der Kanäle der letztgenannten Familie der resinogene Beleg samt dem Harze ausfließt.

Welche Rolle die Enzyme spielen, die sich in allen Gummiharzen finden,[1]) ist noch nicht erkannt. Vielleicht sind sie bei der Harzbildung in der resinogenen Schicht beteiligt.

Eine sehr merkwürdige Rolle spielen die Bitterstoffe, die nur wenigen Harzen fehlen und bei einigen in so großer Menge vorhanden sind, daß diese Harze stark bitter schmecken (z. B. Myrrha, einige Coniferenharze). Die Beziehungen dieser Substanzen zu dem Harzkörper sind noch ganz unaufgeklärt. Wir konnten sie niemals kristallinisch erhalten.

Die Beziehungen der ätherischen Öle zum Harzkörper sind noch unaufgeklärt. Nur bei der Myrrha scheint das Öl direkt in Beziehung zum Harze zu stehen, d. h. das letztere aus ihm hervorzugehen. Ebenso dürften die Resene der Coniferenharze in genetischen Beziehungen zu dem Terpentinöl stehen.

---

[1]) Tschirch und Stevens, Pharm. Centralhalle 1905 S. 501 und Arch. d. Ph. 1905 S. 504. Vgl. ferner weiter hinten das Kapitel: Umbelliferen-Gummiharze.

Bemerkenswert ist, daß auch in den ätherischen Ölen Alkohole und Ester und indifferente Körper (Kohlenwasserstoffe) vorkommen, neben Aldehyden und Ketonen. Ich habe daher[1]) die Terminologie in der Weise einheitlich zu gestalten gesucht, daß ich die Alkohole hier als „Ölalkohole“ oder „Oleole“ (entsprechend den Harzalkoholen oder Resinolen) und die Ester als „Ölester“ bezeichnete. Die Ölester werden bei der Destillation mit Wasserdampf meist gespalten, sodaß die Destillate (neben den esterbildenden Fettsäuren) oft nur die Oleole enthalten.

Die Mehrzahl der Harze besteht nur aus Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff-Verbindungen. Neuerdings ist man darauf aufmerksam geworden, daß einige Harze auch Stickstoff enthalten. Derselbe rührt wohl davon her, daß das Sekret bisweilen Plasma oder Enzyme enthält.

Gordokow[2]) fand keinen Stickstoff im Copal, Siambenzoë, Resina pini, Schellack, Sandarac, Mastix, Anime, Dammar, Trachylobiumharz von Mozambique, Terebinthina cocta, Oleaharz, gelbes Acaroid, Canadabalsam, Styrax und Perubalsam, Spuren von Stickstoff im roten Acaroid, Lacca in tabulis, Res. Guajaci, Mexican. Elemi, Copaivabalsam, Styrax liquidus, Gurjunbalsam, Terebinthina communis, Chiosterpentin und Lärchenterpentin. Deutliche Stickstoffreaktion gaben: braunes Acaroid, Lacca in granis, Harz von Canarium strictum, Icica heptaphylla und Shorea robusta, Takamahac, Ladanum und Drachenblut.

Kandelaki[3]) fand keinen Stickstoff im Galbanum, wohl aber fand er denselben in Ammoniacum, Asa foetida, Gutti, Myrrha, Olibanum, Opopanax, Elaterium, Euphorbium, Podophyllin, Lactucarium, wenig im Orlean.

Die Menge betrug bei

Ammoniacum	1,05—1,58%
Myrrha	2,78—2,94%
Gutti	1,03—1,13%
Asa foetida	1,79—1,87%
Olibanum	2,32—1,98%

[1]) Über die Bildung von Harzen u. äther. Ölen im Pflanzenkörper. Pringsh. Jahrb. 25 (1893) S. 373.

[2]) Farmac. Journ. 1903 39, p. 313 durch Chem. Zeit.

[3]) Ebenda 1900, p. 273 durch Apoth. Zeit. 1900, S. 404.

Von diesen zuletzt genannten Sekreten wissen wir jetzt, daß sie Enzyme enthalten.[1])

Schon an dieser Stelle mag erwähnt werden, daß die Harze nicht ganz gleichmäßige Zusammensetzung zeigen. Bei demselben Harze stößt man (ganz abgesehen natürlich von Verfälschungen) nicht selten auf Schwankungen in der Zusammensetzung, die verschiedene Gründe haben können. Unter denselben spielt natürlich die Provenienz die erste Rolle. Nicht immer wird das Produkt nur von einer Art gesammelt, sondern man mischt bisweilen die Produkte verschiedener Species. Dann kommt jedenfalls auch das Alter in Betracht. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Harze Veränderungen unterworfen sind, wenn sie lange Zeit an der Luft liegen. Doch scheint es, daß diese Veränderungen nicht sehr tiefgreifende sind; war es uns doch möglich in den Gräberharzen von Carthago noch unzweifelhaft Mastix nachzuweisen, der die Jahrtausende überdauert hatte, ohne die charakteristischen Eigenschaften des Mastix zu verlieren. Immerhin darf als erwiesen betrachtet werden, daß, wie schon oben erwähnt, einige Harze beim Liegen an der Luft Sauerstoff aufnehmen[2]) und daß die Terpentine um so ärmer an Öl sein werden, je länger sie am Baume verweilen und je später sie in verschlossene Gefäßen gelangen. Ebenso ist erwiesen, daß Harze um so schwerer löslich werden, je länger sie in der Erde liegen. Die rezenten Produkte sind am leichtesten, die rezentfossilen schon schwerer löslich, die fossilen am schwersten.

Zu den nachträglichen Veränderungen gehört auch die schon oben erwähnte Bildung einer Verwitterungsschicht.

Aus allem geht hervor, daß die Harze außerordentlich kompliziert zusammengesetzte, oft aus vielen Körpern aufgebaute Gemische sind. Es hat daher keinen Zweck, das gesamte Harz Reaktionen mit z. B. der Kalischmelze (Hlasiwetz), der Einwirkung von Salpetersäure, der trockenen Destillation usw. zu unterwerfen, da man nicht weiß, von welchem der zahlreichen Bestandteile das erhaltene Derivat stammt. Die erste Bedingung einer wissenschaftlichen Harzuntersuchung ist eine möglichst weitgehende Trennung der einzelnen Harzbestandteile mittels indifferenter Trennungsmittel.

[1]) Tschirch u. Stevens, Gummienzyme. Pharm. Centralhalle 1905.

[2]) Kissling, Weger, Lippert Chem. Rev. d. H. 98. 1. 286, Zeitschr. angew. Chem. 98 I S. 1248 und Weger, Dieterich, Helfenberger Ann. 1896, vgl. weiter oben.

Man kann also nicht ganz allgemein von der Zugehörigkeit der Harze zu irgend einer Gruppe chemischer Substanzen sprechen. Die meisten Bestandteile des eigentlichen Harzkörpers dürften allerdings zur aromatischen Reihe gehören. Viele Tannole verhalten sich ganz wie aromatische Phenole von Gerbstoffcharakter, andere zeigen Beziehungen zu den Terpenen und solche Beziehungen treten auch bei den Resenen und auch bei den Resinolsäuren der Coniferen hervor. Die letzteren sind vielleicht, zum großen Teil wenigstens, Derivate des Retens (siehe das Kap. Konstitution der Harze).

Aber auch Beziehungen zu den Cholesterinen bestehen offenbar besonders bei den Harzsäuren der Coniferen, beim Amyrin, Benzoresinol und anderen (s. weiter hinten).

Diese Beziehungen, welche von mir teils aufgefunden, teils weiter studiert wurden, sind der Anfang einer physiologischen Chemie der Harze. Sie werfen bereits einiges Licht auf die Prozesse, welche sich in der Zelle bezw. in der resinogenen Schicht abspielen und auf die wahrscheinliche Natur der resinogenen Substanzen. Besonders dürfte im Phytosterin (Cholesterin), auf dessen ubiquistisches Vorkommen in den pflanzlichen Zellen ich schon 1894[1]) hinwies, der Schlüssel zum Verständnis vieler sich im Plasma der lebenden Zelle abspielenden Prozesse liegen. Die Aufklärung seiner Konstitution ist daher von größter Wichtigkeit für die chemische Physiologie der pflanzlichen Zelle.

Wigand und Karsten nehmen an, daß die Harze aus Cellulose, Wiesner, daß sie, über Zwischenstufen hin aus Stärke oder Gerbstoffen, Hlasiwetz, daß sie aus ätherischen Ölen entstehen. Auch Mer denkt an Beziehungen der Stärke zum Harz.[2])

Zahlreiche Hypothesen sind besonders über die Bildung der Coniferenharze und des Terpentinöls aufgestellt worden. Die einen leiten sie vom Coniferin ab, andere meinen, daß sie neben Coniferin aus der Stärke oder einem Glykoside entstehen (Mayr); noch andere glauben, daß das Harz aus Cellulose oder Gerbstoffen hervorgehe. Auch ein rasch Sauerstoff aufnehmender Aldehyd (Löw), Eiweißsubstanzen, aromatische Substanzen mit dreigliedriger Seitenkette und das Glykosid Pinipikrin (dasselbe spaltet bei der Hydrolyse Ericinol = $C_{10}H_{16}O$ ab) sind als Muttersubstanzen der Coniferenharze betrachtet worden.

[1]) Verhandl. der Naturforscherversamml. in Wien. 1894.

[2]) Mer, de la formation du bois gras dans le Sapin et l'Epicéa Compt. rend. 104 (1887), p. 527.

3*

Dragendorff[1]) nimmt für die Harze zwei Bildungsweisen an. Die einen sollen aus Gerbsäuren (und Phlobaphenen) hervorgehen und Vorläufer ätherischer Öle sein, die anderen durch Zersetzung und Oxydation aus ätherischen Ölen entstehen.

Über die Konstitution der Harze oder richtiger gesagt einiger daraus isolierter, zum eigentlichen Harzkörper gehöriger Substanzen ist noch nicht viel bekannt. Über das Wenige soll im historischen Teile (im VI. Abschnitt) und im Anschluß an die Coniferenharze berichtet werden, besonders über die Ableitung einiger Coniferenharzsäuren vom Reten. Viele machen in ihrem ganzen Verhalten den Eindruck nichtaromatischer isocyclischer Verbindungen, die ja auf der Grenze zwischen den Fettkörpern und den aromatischen Substanzen stehen und die sich durch ihre Resistenz auszeichnen. Vielleicht beruht gerade auf der Zugehörigkeit zu dieser Körperklasse die relativ große Widerstandsfähigkeit der Harze gegen chemische Eingriffe, Fäulnis usw.

Über die Polymerisationshypothese Kronsteins vgl. weiter oben S. 4.

Daß von einer Synthese der Harze noch nicht eigentlich die Rede sein kann, ist verständlich, denn wir befinden uns ja noch in den ersten Stadien der Entwicklung der Chemie der Harze. Immerhin ist doch schon der Versuch gemacht worden, einen Harzkörper aus seinen Bestandteilen wieder zu regenerieren oder aus bekannten Substanzen durch Kondensation Harzkörper darzustellen.

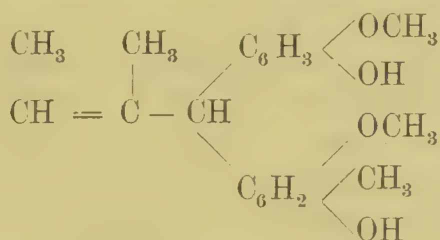
So haben Lüdy und ich durch Behandeln eines Gemisches von kristallisiertem Benzoresinol und Zimtsäure in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas einen Harzester erhalten,[2]) der ganz den Charakter eines typischen Harzes besaß.

Weiter ist Doebner gegangen.[3]) Er kondensierte 1 Mol Tiglinaldehyd mit 1 Mol Guajacol und 1 Mol Kreosol in Eisessiglösung mittelst konzentrierter Salzsäure im Wasserbade und erhielt ein der Guajacharzsäure isomeres Harz der Formel $C_{20}H_{24}O_4$, dem er folgende Strukturformel gab:

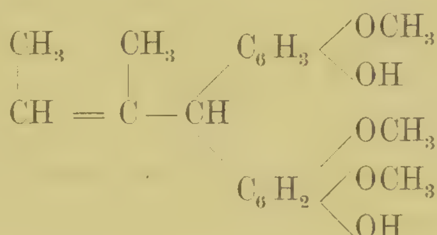
[1]) Arch. Pharm. 1879, S. 50.

[2]) Vgl. hinten unter Benzoë und Arch. d. Pharm. 1893, S. 83.

[3]) Versuche zur Synthese der Säuren des Guajacharzes, Arch. d. Pharm. 1896, S. 610.

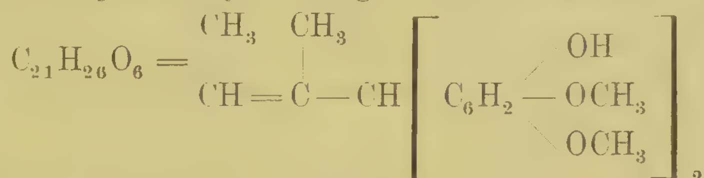


durch Kondensation von Tiglinaldehyd mit einer Mischung von Guajacol und Pyrogalloldimethyläther erhielt er ein Harz von der empirischen Zusammensetzung der Guajaconsäure = $C_{20}H_{24}O_5$, dem er die Strukturformel:



gab, das aber nicht die Eigenschaft der Guajaconsäure zeigte durch Oxydationsmittel sich zu bläuen.

Ein ähnliches Harz erhielt er durch Kondensation von Dimethylpyrogallol und Tiglinaldehyd. Er gab ihm die Formel



Übrigens zeigte bekanntlich bereits Baeyer,[1]) daß man durch Kondensation von Aldehyden mit Phenolen zu harzartigen Substanzen gelangt.

Neben den in den folgenden Kapiteln zu besprechenden Untersuchungen der Harze und Harzbestandteile, die nur von theoretischen Gesichtspunkten ausgehen und als rein wissenschaftliche betrachtet werden müssen, läuft nun noch eine zweite Reihe von Studien, die praktischen Zwecken dient, die aber doch, obwohl zunächst nicht auf Ergebnissen theoretischer Forschung basiert, doch mittlerweile diesen manchen Nutzen gebracht hat — die Analyse der Harze.[2])

[1]) Ber. d. chem. Ges. 25, 280, 1094.

[2]) Die Analyse der Harze wird eingehend behandelt in K. Dieterich Analyse d. Harze. Berlin 1900 und in dem betr. Abschnitt des III. Bandes von Lunges Chem. techn. Untersuchungsmethoden.

Das Bedürfnis Drogen (z. B. Harze) und Chemikalien, auf ihre Reinheit zu prüfen, ist frühzeitig hervorgetreten. Die ersten Bestrebungen in dieser Richtung finden wir schon im Anfange des XIX. Jahrhunderts.[1]) Schon damals gab es Prüfungsvorschriften, um z. B. Geigenharz im Guajac nachzuweisen.

Die Prüfung kann natürlich eine qualitative oder eine quantitative sein. Die qualitative wird durch geeignete Reaktionen, die quantitative durch gewichtsanalytische oder titrimetrische Feststellung bestimmter Konstanten ausgeführt. Dem Bestreben, diese beiden Methoden auszubilden, verdankte die Harzchemie eine Fülle von Einzelbeobachtungen. Zahllose Reaktionen der Harze finden sich besonders in der pharmazeutischen Literatur verzeichnet. Meist Identitätsreaktionen oder Reaktionen auf gewisse, häufiger vorkommende Verfälschungen verdanken dieselben ihre Auffindung dem Wunsche, sich vor Betrug oder Täuschung zu schützen. Bisweilen gelang es diese Reaktionen zu deuten, sie auf bekannte Körper zurückzuführen. Bei unserer geringen Kenntnis der Zusammensetzung der Harze war dies jedoch nur selten möglich. Meist schweben sie ganz in der Luft. Sie alle hier aufzuzählen, würde viel zu weit führen. Wo sie zur Auffindung neuer Substanzen oder zur Identifizierung oder als Fingerzeige für die Zugehörigkeit der Körper zu gewissen Klassen dienten, wird ihrer an den betreffenden Stellen gedacht werden. Ich erinnere hier an die Schwefelsäurereaktion der Benzharze, die Cholesterinreaktion einiger Terpenharze, das Verhalten der Umbelliferengummiharze zu Salzsäure und Salpetersäure, die Umbelliferonbildung einzelner Gummiharze, die Zimtsäurereaktion einzelner Benzharze. Sie haben manchmal der theoretischen Forschung Dienste geleistet und sind auch heute noch für die Praxis von großer Bedeutung, in neuerer Zeit, wo auch die angewandte Chemie und die Pharmacochemie im Speziellen sich bemüht, aus den Bahnen der „Reaktionschemie" herauszukommen, zwar weniger als früher, aber doch immer noch in beträchtlichem Maße.

Merkwürdigerweise ist man auch an quantitative Bestimmungen wenigstens zur Feststellung gewisser auf quantitativem Wege zu ermittelnden Konstanten herangetreten, noch bevor man die genauere Zusammensetzung der Harze kannte. Das Bedürfnis, solche Konstanten für die Praxis zu erhalten, war so groß, daß man nicht warten wollte und konnte bis alle Harze chemisch genau durchforscht waren.

[1]) Ebermaier, Tabellarische Uebersicht der Kennzeichen der Aechtheit und Güte sämmtlicher Arzneimittel, Leipzig 1804. Rüde, Fassliche Anleitung, die Reinheit und Unverfälschtheit der vorzüglichsten chemischen Fabrikate einfach und doch sicher zu prüfen. Kassel 1806.

Schon in sehr früher Zeit, im Beginne der Periode quantitativer Harzuntersuchungen, ist den Lösungsverhältnissen große Aufmerksamkeit auch in Beziehung auf praktische Zwecke gewidmet worden. Die Feststellung der Löslichkeit bestimmter Mengen des Sekretes in bestimmten Mengen eines Lösungsmittels bietet in der Tat Anhaltspunkte für die Beurteilung von Güte und Reinheit, auch wenn man berücksichtigt, daß die ermittelte Löslichkeitszahl bei so komplexen Gemischen, wie es die Harze sind, das Produkt sehr vieler und sehr verschiedener Umstände ist. Ich will hier nur, um dies zu begründen, anführen, daß wir schon jetzt wissen, daß viele Harzbestandteile z. B. ganz unlöslich in Alkohol sind, sich aber in alkoholischen Lösungen anderer, sie begleitender Harzbestandteile lösen.

Eine Anzahl von Harzen wurde von O. F. Müller[1]) auf die Fähigkeit geprüft, durch schwefelige Säure entfärbte Fuchsinlösung wieder zu färben. Es taten dies Schellack, Sandarak, Copal, Benzoë, Dammar und Terpentin.

Die Bestimmung der Löslichkeit der Harze ist ganz ebenso wie das Studium der qualitativen Reaktionen von den Praktikern sehr eingehend ausgebaut worden. Alle die zahlreichen Untersuchungen und Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse, die wiederum namentlich in der pharmazeutischen Literatur niedergelegt sind, hier aufzuzählen, würde ebenfalls viel zu weit führen. In neuerer Zeit hat sich — um einige Beispiele herauszugreifen — zunächst Sacc,[2]) dann namentlich E. Hirschsohn[3]) mit Untersuchungen in dieser Richtung beschäftigt, der zunächst an einem sehr reichhaltigen Materiale der Umbelliferen-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 634.

[2]) Ann. chim. phys. (4) 16, p. 421. Dingl. polytechn. Journ. 193, S. 327. Jahresbericht d. Chem. 22 (1869), S. 965. Dort eine allgemeine Charakteristik zahlreicher Harze (Bernstein, Schellack, Elemi, Sandarac, Mastix, Copal, Dammar, Colophon.) zu praktischen Zwecken. Auch die Arbeit von Flückiger (Vierteljahrsschr. prakt. Pharm. 11, S. 55 und Neues Jahrb. f. d. Pharm. 16, S. 357) wäre hier zu erwähnen, sowie die von Pračl, Prüf. d. Bals. Copaiv. (Arch. d. Pharm. 1885). Vgl. ferner bez. der Löslichkeit des Copal: Hausmann, Saussure und Gmelin (Gmelins Handbuch, I. Aufl., 1822, II, S. 1265), Draper (Chem. News 1862, S. 184 und Arch. d. Pharm. 1863, S. 81), Stickel (Journ. pr. Chem. 9, S. 166), Cloez (Ann. Pharm. 44, p. 323) und viele andere. Bez. der Löslichkeit des Guajac: Rabenau (Ach. d. Pharm. 27 (1889), S. 234). Die Löslichkeit einiger Harze (Bernstein, Colophon, Copal) in Phenol studierte Runge (Pogg. Ann. 32 (1834), S. 322). Auch Trautwein, Stickel und Reichenbach verdanken wir Studien über die Löslichkeitsverhältnisse der Harze.

[3]) Vergleichende Untersuchungen der wichtigeren im Handel vorkommenden Sorten des Galbanum- und Ammoniakgummis. Pharm. Zeitschr. f. Russland 14 (1875), S. 225 und Etude comparative du Galbanum et de la gomme Ammoniaque suivie

gummiharze die Konstanten festzustellen suchte, indem er u. a. das Verhalten zu Petroläther, zu Äther, zu Alkohol und Wasser quantitativ ermittelte. Diese sehr zeitraubenden und mühevollen, in ihren Resultaten vom Autor übersichtlich tabellarisch zusammengestellten[1]) Untersuchungen haben für die Praxis manchen wichtigen Fingerzeig gegeben, aber auch der theoretischen Forschung genutzt. Freilich das Motto, das Hirschsohn selbst an die Spitze seiner Hauptarbeit stellt: „Mühe und Arbeit führen oft nur nahe und nicht immer zum Ziel" hat sich auch hier bewahrheitet. Für die theoretische Forschung ist die Ausbeute nicht groß, da der Autor von wohl charakterisierten Körpern nur dem Umbelliferon (und später auch der Zimtsäure) seine Aufmerksamkeit zuwandte. Hirschsohn zog dann auch noch andere Harze in den Bereich seiner Untersuchung,[2]) so Drachenblut, Acaroid, die Harze und Balsame der Coniferen, Styrax, Benzoë, Ladanum, Lacca, Euphorbium, Guajac, Peru- und Tolubalsam, Copaiva- und Gurjunbalsam, Meccabalsam, Copal, Mastix, Dammar, Sandarac, Elemi, Olibanum, Gutti und andere seltene Harze, von allen viele Muster und Sorten vergleichend, und benutzte auch noch andere Lösungsmittel, wie Ätheralkohol, Chloroform, Salzsäurealkohol, Sodalösung, Chloral.

Seine Untersuchungen bieten jedenfalls das vollständigste Material, das über das Verhalten der Harze zu Reagentien und Lösungsmitteln zusammengetragen wurde. Sie werden auch bei weiteren Studien stets konsultiert werden müssen. Die Resultate stellte er selbst in zwei Tabellen zusammen (die zweite gibt einen Gang der Harzuntersuchung),[3]) die manches Interessante und viele beachtenswerte Winke enthalten, z. B. bezüglich der Umbelliferonbildung, der Blauöle, eines phloridizinartigen Körpers aus pers. Ammoniacum u. a. m.

---

de quelques considerations sur l'Opopanax et le Sagapénum. Traduction par J. Morel. Paris 1876. Auch Beitr. zur Chemie der wichtigeren Harze. Gummiharze u. Balsame. Dissert. Dorpat 1877. Saccs und Hirschsohns Tabellen sind abgedruckt in Dieterichs Harzanalyse.

[1]) a. a. O. S. 388.

[2]) Dissert. Dorpat 1877. Beiträge zur Chemie der wichtigeren Harze, Gummiharze u. Balsame. Pharm. Zeitschr. f. Russland 16 (1877), p. 1 ff. Arch. d. Pharm. 10 (1877), S. 481 und 11 (1877), S. 54 (1878), S. 288 und 514. Vgl. ferner Pharm. Zeitschr. f. Russland 1883 (Benzoe) 13 (1878), S. 291. Pharm. Journ. Transact. 1880, p. 561 u. 606 und Dragendorff, Pflanzenanalyse S. 127 ff. Die „Galbanumsäure" wird erwähnt in dem Aufsatze: Ueber Galbanum, Pharm. Zeitschr. f. Russland 32 (1893), S. 353.

[3]) Diese beiden Tabellen sind außer in der Pharm. Zeitschr. f. Russland 1877, S. 70 auch abgedruckt im Pharmazeut. Jahresbericht 1877, S. 404.

Das Chloral, dessen Lösungsfähigkeit zuerst von Flückiger[1]) beobachtet wurde und von dem Hirschsohn eine auf besondere Weise bereitete unreine Lösung als Harzreagens benutzte, ist dann auch von Schär und Mauch[2]) für Harzuntersuchungen herangezogen worden. Letztere fanden, daß 60—80 prozentige Chlorallösungen die meisten Harze lösen und daß eine solche Lösung gut zu brauchen ist: zur Unterscheidung der verschiedenen Dammarsorten, zur Unterscheidung von Galbanum, Ammoniacum, Asa, Sagapen, zur quantitativen Bestimmung des Pflanzengummis in Gummiharzen, zur Isolierung des ätherischen Öles aus Copaiva- und Gurjunbalsam, zur Prüfung des Perubalsams auf Ricinusöl, Copaiva- und Gurjunbalsam u. a. m.

Da es von Interesse war, die Einwirkung der Chloralhydratlösung auf die von uns isolierten Bestandteile der Coniferenharze zu studieren, so wurden von Brüning und mir ebenfalls Versuche mit Chloral angestellt. Es stellte sich heraus, daß die Harzsäuren der Coniferen in 80 %iger Chloralhydratlösung in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich waren, während die Resene der Coniferenharze, mit Ausnahme des Laricoresens, völlig unlöslich waren. Es wurden dann noch einige andere Körper zum Vergleich herangezogen. Über die erhaltenen Resultate gibt folgende Tabelle (S. 42) Aufschluß.

Man kann also die Resene nach ihrem Verhalten zu Chloralhydratlösung in zwei Klassen teilen. In die erste würden die Resene zu setzen sein, die sowohl in der Kälte wie in der Wärme in Chloral unlöslich sind, dahin gehören: Canadoresen, Juroresen, Bordoresen, Abietoresen, Myroxin, β-Dammaroresen.

Alle übrigen sind entweder schon in der Kälte oder doch beim Erwärmen in Chloral löslich.

Die völlige oder partielle Löslichkeit zahlreicher Harze und Gummiharze in conc. Natriumsalicylatlösung wurde von Conrady[3]) beobachtet. Flemming und Valenta stellten die Löslichkeit zahlreicher Harze in Epichlorhydrin und Dichlorhydrin fest.[4]) Die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff studierte Guichard.[5])

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß die Bestimmung der Löslichkeit irgend eines Rohharzes keine so ganz einfache Sache ist,

[1]) Arch. d. Pharm. 1871.

[2]) Mauch, Ueber physikal. chem. Eigensch. des Chloralhydrates u. deren Verwendung in pharmaz.-chem. Richtung. Dissertation. Strassburg 1898.

[3]) Pharm. Zeit. 1892, S. 180.

[4]) Eine Tabelle findet sich in Dieterichs Harzanalyse

[5]) Arch. Pharm. 205, S. 537 und 207, S. 565.

Name	Verhalten gegen 80%ige Chloralhydratlösung	
Canadolsäure	in der Kälte schwer, in der Wärme sehr leicht löslich	Lösung farblos
Canadinsäure	„ „	
α-Canadinolsäure . . .	„ „	
β-Canadinolsäure . . .	„ „	
Picea-Pimarsäure . . .	„ „	
Picea-Pimarinsäure . .	„ „	
α-Picea-Pimarolsäure .	„ „	
β-Picea-Pimarolsäure .	„ „	
Pimarsäure	„ „	
Pimarinsäure	„ „	
α-Pimarolsäure	„ „	
β-Pimarolsäure	„ „	
Laricinolsäure	„ „	
α-Larinolsäure	„ „	
β Larinolsäure	„ „	
Abietolsäure	„ „	
Abieninsäure	„ „	
α-Abietinolsäure . . .	„ „	
β-Abietinolsäure . . .	„ „	
Canadoresen	völlig unlöslich, auch in der Wärme	
Juroresen	„	
Bordoresen	„	
Laricoresen	löst sich beim Erwärmen klar mit gelber Farbe	
Abietoresen	völlig unlöslich, auch in der Wärme	
Dracoresen	löst sich in der Wärme sehr leicht, Lösung hellgelb	
Myroxoresen	„ Lsg. dunkelrotbraun	
Myroxocarpin	in der Kälte sofort mit hellgelber Farbe löslich	
Myroxin	völlig unlöslich, auch in der Wärme	
α-Panaxresen	beim Erwärmen mit gelber Farbe löslich	
β-Panaxresen	beim Erwärmen mit rotgelber Farbe löslich	
Olibanoresen	mit hellgelber Farbe in der Kälte löslich	
α-Dammaroresen . . .	sofort in der Kälte löslich, Lösung farblos	
β-Dammaroresen . . .	unlöslich, auch beim Erwärmen	
α-Copaloresen	sofort mit gelber Farbe löslich	
β-Copaloresen	„	

wie überhaupt die Bestimmung der Löslichkeit komplexer Gemische. Sehr häufig beobachtet man nämlich bei Harzen die Erscheinung, daß sich das ganze Sekret z. B. in wenig Äther löst, daß aber bei Zusatz von mehr Lösungsmittel ein Teil wieder ausfällt. Hat nun der eine Beobachter wenig Äther für den Versuch verwendet, so wird er die Angabe machen: „das Harz ist schon in wenig Äther vollständig löslich“, hat der andere Beobachter aber von vornherein viel Äther benutzt, so wird er bei dem gleichen Harze die Angabe registrieren: „das Harz ist selbst in viel Äther nicht vollständig löslich“. Der Grund, warum viele Harze in wenig Äther sich lösen, beruht aber nicht auf einer wirklich vorhandenen leichten Löslichkeit in Äther, sondern darauf, daß sich einige Bestandteile der Harze wohl in der conc. Ätherlösung anderer Bestandteile, nicht aber in Äther selbst klar lösen. Das erklärt manche divergenten Angaben in der Literatur.

Man wird daher gut tun bei Löslichkeitsbestimmungen von Harzen von vornherein nicht zu wenig Lösungsmittel anzuwenden.

Auch die Bestimmung des Schmelzpunktes (s. weiter vorn S. 12) ist bisweilen zur Identifizierung herangezogen worden, so von Violette,[1]) Flückiger,[2]) Johnston,[3]) Schrötter,[4]) Reboux.[5])

Auch das spezifische Gewicht hat Anhaltspunkte ergeben. Es wurde für einige Harze schon von Brisson (s. oben) und Pfaff,[6]) dann von Schrötter, Ruickold, Meichl und Stingl,[7]) Wiggers, Wiek, Hager u. a. bestimmt (s. oben S. 10).

Gute Übersichten über die Eigenschaften der Harze finden sich außer in Wiesners Rohstoffen, in Fehlings Handwörterbuch und in Dieterichs Harzanalyse. Die Harzprodukte der Coniferen sind übersichtlich auch von Morel[8]) behandelt.

Ein neuer Weg, gleichfalls zu praktischen Zwecken aufgesucht, um Methoden zur Prüfung der Harze auf Identität und Reinheit in die Hand zu bekommen, wurde 1886 fast gleichzeitig von Kremel[9]) und M. von Schmidt und F. Erban[10]) eingeschlagen. Kremel gebührt die Priorität. Seine Arbeit erschien am 3. Juli 1886, die von Schmidt und Erban, die die Kremel'sche Arbeit nicht kannten, wurde der Wiener Akademie erst am 4. November 1886 vorgelegt. Kremel schlug vor, die bisherigen qualitativen Prüfungen der Harze durch quantitative zu ersetzen. Er sagt: „Betrachtet man die Körper

[1]) Z. B. beim Copal (Rep. chim. appl. 1862, p. 329. Compt. rend. 63, p. 461).

[2]) Beim Sandarac, Mastix u. a. (vgl. Pharmacogn. d. Pflanzenr.).

[3]) Phil. Transact. 1839.

[4]) Pogg. Ann. 59, S. 68.

[5]) Ann. chim. phys. (5) 11, p. 138.

[6]) System d. Materia medica.

[7]) Vgl. u. a. Wiesner, Die techn. verwendeten usw. Harze und Balsame. Erlangen 1869, S. 147.

[8]) The turpentines and resinous products of the coniferae. Pharm. Journ. (3) 8 (1877). p. 21. Bez. der amerikanischen Harzprodukte sind Mohrs Publikationen und die Veröffentlichungen des amerikan. Agricultur Department zu vergleichen.

[9]) Notizen zur Prüfung der Arzneimittel. Balsama, Resinae et Gummiresinae. Pharm. Post 1886, S. 445.

[10]) Quantitative Reaktionen zur Ausmittelung einiger Harze, Monatsh. f. Chem. 1886, S. 655.

dieser Gruppe näher, so bestehen sämtliche aus Gemengen von Harzsäuren mit ätherischen Ölen oder Estern (Balsame) oder mit sogen. neutralen Harzen (Harze) oder mit ätherischen Ölen und Gummi (Gummiharze).“ Sämtliche sind zum Teil oder vollständig in Alkohol löslich und zeigen sauere Reaktion. Es lag nun bei Berücksichtigung des letzteren Umstandes der Gedanke nahe, durch Bestimmung des Säuregehaltes bezw. durch Bestimmung jener Alkalimenge, die zur Neutralisierung der einzelnen Körper notwendig ist, Anhaltspunkte für deren Untersuchung zu gewinnen. Da, wie bereits erwähnt, mehrere hierher gehörende Körper auch Esterverbindungen enthalten, so war es wahrscheinlich, durch weitere Bestimmung jener Alkalimenge, die zur Zerlegung jener Estermenge nötig ist, gleichfalls weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, und tatsächlich haben die diesfällig unternommenen Untersuchungen überraschend günstige Resultate ergeben.

Kremel titriert mit Normalkali und Phenolpththalein in alkoholischer Lösung. „Die verbrauchte Menge Ätzkali wird für 1 Gramm Substanz in Milligramm berechnet und als Säurezahl bezeichnet.“ Bei Esterharzen erhitzt er auf dem Wasserbade „eine Viertelstunde d. h. bis zur Zerlegung der Esterverbindung“. „Die hier verbrauchte Ätzkalimenge wird gleichfalls für einen Gramm Substanz in Milligramm berechnet und als Esterzahl angeführt. Die Summe der bei beiden Titrationen verbrauchten Ätzkalimengen ist die Verseifungszahl.“

In bezug auf die Säurezahlbestimmung nahm Kremel einen Unverdorben-Berzeliusschen Gedanken auf — nämlich die Bestimmung der Sättigungskapazität der Harze, die übrigens für das Colophonium schon von Braconnot angewendet wurde — und benutzte diesen in sehr geschickter Weise für praktische Zwecke. Was die Esterzahl betrifft, so war das Glück dem Forscher hold. Es ergab sich nämlich, daß nicht nur jene Harzprodukte, in denen bis zum Jahre 1886 Ester nachgewiesen worden waren — Tolu- und Perubalsam, Styrax, Scammonium, Jalappenharz — sondern auch eine ganze Reihe anderer Harze, von denen nicht bekannt war, daß sie Ester enthalten — Benzoë, Schellack, Euphorbium, Elemi, Bernstein, Ammoniacum, Asa, Bdellium, Galbanum, Gutti, Myrrha, Olibanum — Verseifungs- und Esterzahlen lieferten. Dies gewissermaßen zufällig gefundene überraschende Ergebnis ist für die weitere Entwicklung der Harzchemie von Bedeutung geworden und hat der theoretischen Forschung manch wertvollen Fingerzeig gegeben. Wenn ich auch nicht gerade weiterbauend auf den Untersuchungen Kremels, die zunächst nur wenig beachtet wurden und auch mir fast unbekannt

geblieben waren, meine Arbeit begann, so habe ich doch im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Sekrete oftmals auf die sorgfältigen Kremel'schen Studien zurückgegriffen.

Kurze Zeit nach dem Erscheinen der Kremelschen Studien erschien die Arbeit von Schmidt und Erban, welche — im Benediktschen Laboratorium, wo viel über Fette gearbeitet wurde, ausgeführt — die von Köttsdorfer[1]) und Hübl[2]) zur Untersuchung der Fette angewendeten Methoden auf die Harze übertrug. Sie ermittelten drei Konstanten: 1. die Säurezahl, d. h. die Menge Ätzkali, in Milligrammen ausgedrückt, die ein Gramm Harz in alkoholischer Lösung zur Absättigung braucht (also ganz wie Kremel), 2. die Köttsdorfersche Zahl, d. h. die in Milligrammen ausgedrückte Menge Ätzkali, welche von einem Gramm Harz beim (5—15 Minuten langen) Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gebunden wird, 3. die (Hüblsche) Jodzahl,[3]) d. h. die in Prozenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag. Die Differenz zwischen Säurezahl und Köttsdorferscher Zahl nennen Schmidt und Erban wie bei den Fetten „Ätherzahl" (oder „Anhydridzahl"). Es ist dies Kremels Esterzahl. Den Grund dafür, daß die Köttsdorfersche Zahl stets höher als die Verseifungszahl liegt, sehen die Autoren im Gegensatz zu Kremel darin, „daß durch die kochende Lauge Säureanhydride zerlegt werden, welche unter den Umständen, bei welchen die Ausmittelung der Säurezahl erfolgt, auf die Natronlauge nicht reagieren". Sie erklären sie also nicht durch eine Verseifung von Estern. Die Arbeit von Schmidt und Erban, die auch dem Verhalten der Harze zu den Lösungsmitteln Aufmerksamkeit widmet und einen darauf gegründeten „systematischen Gang zur Ausmittelung der wichtigsten Harze" und zahlreiche Tabellen enthält,[4]) fügt also als neu die Bestimmung der Jodzahl hinzu.[5]) Dieselbe hat sich jedoch nicht sehr bewährt, obwohl sie gerade anfänglich z. B. von Brüche,[6]) Beckurts,[7])

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, S. 199.

[2]) Dingl. polyt. Journ. 253, S. 281.

[3]) An Stelle des Jods wird auch Brom verwendet; vgl. z. B. Parker C. Mac Ilhiney, Chem. Centralbl. 1894, S. 1101.

[4]) Monatsh. f. Chem. 1886, S. 665.

[5]) Für äther. Öle ist das Verhalten zu Jod schon viel früher studiert worden. Man vergleiche z. B. Rhodius u. Will, Verhalt. von Jod zu Anis- u. Fenchelöl (Lieb. Ann. 55 (1848), S. 230).

[6]) Zur Prüfung des Perubalsams, Apotheker Zeit. 1891, S. 128.

[7]) Beckurts u. Brüche, Experimentelle Untersuch. über die Werthbestimmung der Balsame und Harze, Arch. d. Pharm. 1892, S. 64.

E. Dieterich[1]) u. a. in zahlreichen Fällen ausgeführt und studiert wurde.

Dagegen ist die Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl jetzt neben den Löslichkeitsbestimmungen allgemein üblich geworden, nachdem E. und K. Dieterich, Henriques, Beckurts und Brüche, Mills,[2]) Wimmel,[3]) Williams[4]) u. a., sowie die Großdrogenhäuser Gehe & Co., Caesar & Loretz,[5]) durch ein großes Beobachtungsmaterial ihre Brauchbarkeit erwiesen haben und die Methoden unter Berücksichtigung der seither gewonnenen Einblicke in die Zusammensetzung vieler Harze modifiziert resp. für die einzelnen Harze individualisiert worden waren.

Bereits gelegentlich einer der ersten Harzstudien, nämlich der der Benzoë, haben Lüdy und ich,[6]) nachdem wir festgestellt hatten, daß Ester und welche Ester in der Benzoë vorkommen, die Differenz in den Verseifungs- und Esterzahlen der verschiedenen Autoren auf verschieden lange Verseifung zurückgeführt. Wir hatten gezeigt (und weitere Untersuchungen anderer Harze haben dies dann in umfangreichem Maße bestätigt), daß die von uns in den Harzen aufgefundenen Ester ganz außerordentlich verschieden in ihrer Verseifbarkeit sind. Einige lassen sich leicht, andere schwer, noch andere nur sehr schwer verseifen. Man muß daher die Verseifungszeit dem einzelnen Sekrete anpassen und genau normieren und mit starken Agentien oder auch mit Wasserdampf verseifen, wie dies auch Conrady bemerkt.[7]) Trog und ich[8]) haben dann diesen Gedanken weiter ausgesponnen und beim Perubalsam sogar getrennte Verseifung der Anteile, des Cinnameins einerseits und des Harzes andererseits vorgeschlagen. Karl Dieterich,[9])

---

[1]) Über die Jodzahlen der Balsame, Harze und Gummiharze, Helfenberger Annalen 1891, S. 23.

[2]) Journ. of the soc. of chem. ind. 5, p. 221. zowie Mills und Muter, ebenda 4, p. 96. (Im Original nicht gesehen.)

[3]) Geschäftsber. von Caesar & Loretz.

[4]) Chem. News 58 (1888), S. 224.

[5]) Vgl. deren Handelsberichte.

[6]) Tschirch und Lüdy, Ueber die Handelssorten der Benzoë Arch. d. Pharm. 1893, S. 508.

[7]) Tschirch und Conrady, Ueber das Galbanumharz, Arch. d. Pharm. 1894.

[8]) Tschirch und Trog, Ueber den Perubalsam, Arch. d. Pharm. 1894, S. 92.

[9]) Ueber die Verseifung von Balsamen, Harzen und Gummiharzen auf nassem Wege. Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 4 (1897), S. 1 u. 19, sowie Beiträge zur rationellen Untersuch. der Balsame, Harze und Gummiharze. Chem. Rev. über die Fett- und Harzindustrie 1897, Heft 15. Auch Helfenberger, Annalen 1896, S. 56. K. Dieterich veröffentlichte: Beiträge zur Verbesserung der Harz-

der vielfach die in meinem Institute ermittelten theoretischen Resultate für die Praxis nutzbar zu machen versucht hat, zeigte dann später (gestützt auf die Untersuchungen von Henriques über kalte Verseifung) durch zahlreiche Versuche, daß häufig der Verseifung alkalischer Lösungen mit Wasserdampf, sowie der Verseifung mit alkoholischer Lauge am Rückflußkühler die Verseifung mit alkoholischem Kali auf kaltem Wege unter Zusatz von Petroleumbenzin, die sog. „kalte Verseifung", vorzuziehen ist, daß sie jedoch nicht überall anwendbar ist, da einige Harze überhaupt nicht auf kaltem Wege zu verseifen

---

untersuchungsmethoden: I. Ueber Perubalsam, Bericht. d. d. Pharm. Gesellschaft 1896, Heft 8; II. Ueber Ammoniacum, ebenda; III. Ueber Galbanum, ebenda Heft 9; IV. Siam-Benzoe, Helfenberger, Ann. 1897, p. 87—93; V. Sumatra-, Padang-, Penang-, Palembang-Benzoë, ebenda p. 76—86; VI. Maracaibo-Copaivabalsam, ebenda p. 46—55; VII. Para- u. ostind. Copaivabalsam, ebenda p. 56—62; VIII. Ueber Thapsiaharz, Pharm. Zentralhalle 1899, Nr. 17; IX. Ueber seltenere Copaiva- und Mekkabalsame, ebenda Nr. 20; X. Ueber Styrax, ebenda Nr. 28 u. 29; XI. Zur Analyse von Anime, Carannaharz, Dammar, Mastix, Ladanum, Sandarac, Tacamahaca u. Turpethharz, Pharm. Zentralhalle 1899, Nr. 30; XII. Zur Analyse von Ammoniacum, Bdellium, Galbanum, Opopanax und Sagapen, ebenda Nr. 31; XIII. Ueber Elemi (Almessega-, Protium- und andere Elemisorten). Ferner Beiträge zur Charakteristik seltenerer Harze: Chicle-Gummi, Ber. d. d. Pharm. Gesellschaft 1897, Heft 8; Guajakharz in Thränen, ebenda; Socotra-, Palmen-Drachenblut, ebenda; Bisabol-, Herabol-Myrrha, ebenda; Xanthorrhoeaharz, ebenda; Ueber Copal, Helfenberger Annalen 1897, p. 94—95; Ueber Styrax, ebenda p. 99—100; Ueber Terpentine, ebenda p. 101—102; Ueber die neuere Chemie der Harze und ihre Nutzanwendung auf Untersuchungsmethoden, Ber. d. d. Pharm. Gesellschaft 1896, Heft 5; Ueber die Untersuchung von Harzen, Gummiharzen und Balsamen durch kalte und fraktinierte Verseifung, Helfenberger Annalen 1896, p. 64—74; Ueber kalte Verseifung von Harzen, Gummiharzen und Balsamen, Chem. Revue 1897, Heft 1 u. 2; Neue Forschungen auf dem Gebiete der Harzchemie u. Harzprüfung, ebenda Heft 4 u. 5; Studien über die Säurezahlen der Harze, Helfenberger Annalen 1896, p. 75—83; Beiträge zur rationellen Untersuchung der Balsame, Harze, Gummiharze, Chem. Revue 1897, Heft 15 und 16; Prüfung des Perubalsams und Copaivabalsams speziell für das D. A. III, Helfenberger Annalen 1897, p. 69—74; Ueber einige Acetylzahlen u. Acethylprodukte der Harze, ebenda p. 105—111; Ueber den jetzigen Stand der Harzanalyse (Vortrag auf dem internationalen Kongress f. angew. Chemie in Wien 1898), Oesterr. Chemiker-Zeitg. 1898, Heft 8 u. 9; Die analytische Prüfung der Balsame, Harze, Gummiharze und Milchsäfte speziell für das D. A. III, Pharm. Centralhalle 1898, Nr. 19, 20 u. 21; Researches on Balsams, Resins, Gum-Resins and Milky-Juices of the new British Pharmacopoeia 1898, Chemist and Druggist 1898, Juli 23; The Benzoinum in the British Pharmacopoeia, ebenda 1898, 791; Zur Beurteilung des Kolophoniums, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, Nr. 40; Ueber einige neuere Untersuchungsmethoden der Harze, Chemische Revue 1898, Heft 10; Die Aether-Anhydrid-Esterzahlen in der Harzanalyse, ebenda 1899, Heft 6; Allgemeine Leitsätze zur Analyse der Harze, Helfenberger Annalen 1897, p. 105—111. Vgl auch die späteren Jahrgänge der Helfenberger Annalen.

sind. Er schlug des ferneren vor, die kalte Verseifung in der Form einer „fraktionierten Verseifung“ in der Weise auszuführen, daß man die eine Hälfte der Probe mit $\frac{n}{2}$ alkohol. Kalilauge 24 Stunden stehen läßt und dann unter Wasserzusatz titriert (die ermittelte Zahl nennt K. Dieterich „Harzzahl“), die andere Hälfte der Probe nach 24 Stunden mit $\frac{n}{2}$ wässeriger Kalilauge versetzt und nochmals einen Tag stehen läßt und erst dann mit Schwefelsäure fertig titriert (die ermittelte Zahl nennt er perfekte „Verseifungszahl“).

Als „kalt verseifbar“ durch alkoholische Lauge mit Benzinzusatz innerhalb 24 resp. 48 Stunden erwiesen sich:[1]) Perubalsam, Copaivabalsam, Benzoë, Myrrha, Styrax, als durch fraktionierte Verseifung innerhalb 24—48 Stunden verseifbar: Ammoniacum, Galbanum, Euphorbium, Gutti, Drachenblut, Lactucarium, als unverseifbar Asa foetida und Olibanum.

Mills verseift 18 Stunden in einer verschlossenen Flasche. Williams kocht eine halbe Stunde am Rückflußkühler.

K. Dieterich ist auch warm für die indirekte Säurezahlbestimmung eingetreten, d. h. dafür das zu bestimmende Produkt in überschüssiger Normallauge zu lösen und dann zurückzutitrieren.

K. Dieterich hat also die Kremelsche Methode zu verbessern getrachtet und ist wie auch wir zu dem Resultat gekommen, daß man individualisieren muß. Er gibt daher für jedes Harz eine besondere Vorschrift. Daß dies etwas sehr mißliches hat, ist klar. Aber es geht nun einmal zunächst nicht anders. Immerhin zeigen die vielen Überraschungen, die allen Beobachtern bei der Ausführung fortwährend entgegentreten, daß wir noch weit von einer vollen Erkenntnis der in Betracht kommenden Substanzen entfernt sind. Man macht immer noch Wertbestimmungen von Substanzen, deren genaue Zusammensetzung unbekannt ist. Selbst die Bestimmung der Säurezahl scheint nicht immer auf einwandfreien Prämissen zu beruhen, denn während die freien Säuren von reinem Säurecharakter, wie Benzoësäure, Ferulasäure, Zimtsäure usw. glatt auf Kali reagieren, gilt dies für die Harzsäuren von Phenolcharakter keineswegs. Manche derselben binden Kali nur langsam (Abietinsäure z. B. bildet ein neutrales Kaliumsalz erst nach dreitägigem Kochen mit überschüssigem

[1]) Resumé und allgemeine Leitsätze für die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze. Helfenberger Annalen 1897, S. 105. Vgl. auch Pharm. Centralh. und Analyse der Harze.

Kalicarbonat) und bei den Oxysäuren, die also Phenolhydroxyl neben Carboxyl enthalten, wird zunächst der Carboxylwasserstoff und dann erst der Hydroxylwasserstoff substituiert. Es kommt hier sehr auf die Konzentration der Lösung an. Endlich ist zu berücksichtigen, daß die Harzsäuren sowohl neutrale, wie saure und basische Salze bilden (man erhält z. B. oft ganz andere Zahlen, wenn man direkt titriert, als wenn man rücktitriert), ja daß bei vielen der Säurecharakter überhaupt noch zweifelhaft ist. Die Ermittelung der „Esterzahl" ist gar eine Sache, die auf sehr schwachen Füßen steht. Zunächst muß hier durch zahlreiche Versuche festgestellt werden, ob wirklich eine vollständige Verseifung eingetreten ist. Wie die Sache jetzt liegt, können wir nur sagen, daß mit den neuen Methoden bessere Verseifungen, also höhere Verseifungszahlen erzielt werden, als mit den alten, bei denen bei allen Harzen nur 15 Minuten warm verseift wurde und die nicht individualisierten; ob aber die Verseifung wirklich „perfekt" ist, bleibt unentschieden. Ich habe bei erneutem Verseifen und abermaligem Titrieren oftmals neue Verseifungszahlen erhalten. Dann aber kommt noch ein zweiter Umstand hinzu, der bisher nicht berücksichtigt wurde. Man findet in der Literatur vielfach Verseifungszahlen angegeben bei Harzen, die, soweit unsere Kenntnisse reichen, gar keine Ester enthalten. Hier ganz besonders, aber auch bei anderen dürfte die Verseifungszahl ganz andere Gründe haben. Ich glaube sie in einer Anzahl von Fällen anders deuten zu sollen. Es ist sehr wohl denkbar, daß bei der Titration zunächst ein saures (oder neutrales) Salz entsteht, das beim Kochen mit Kali dann in ein neutrales (oder basisches) übergeführt wird. Die zweite Zahl, die man erhält, ist also dann gar keine Esterzahl. Denn daß die Harzsäuren, sowohl die Resinole wie die Resinolsäuren, saure und neutrale Salze bilden, ist eine Erscheinung, die ich oft konstatiert habe und die auch von andern konstatiert wurde. Daß es sich in vielen Fällen, z. B. bei den Coniferenharzsäuren nicht um eine Verseifung, d. h. um eine Zerlegung handeln kann, zeigt der Fall der Laricinolsäure (s. hinten beim Lärchenterpentin). Hier erhielten Weigel und ich nach erfolgter „Verseifung" aus der Verseifungsflüssigkeit die Laricinolsäure unverändert wieder zurück, mit gleichem Schmelzpunkt und gleichen Verbrennungszahlen. Endlich ist zu berücksichtigen, daß bei vielen wirklichen Verseifungen sowohl eine Säure wie ein Phenol abgespalten wird, so daß dann zwei Körper auf Kali reagieren, aber in sehr ungleicher Weise, der eine glatt, der andere langsam oder vielleicht gar nicht unter den im vorliegenden Falle eingehaltenen Versuchsbedingungen. Henriques, dem wir eine Menge Beobachtungen auf

dem Gebiete der Chemie der Harze verdanken, hat auch noch auf eine andere Möglichkeit hingewiesen, die gewiß beachtenswert ist. Er meint,[1]) daß bei der Hydrolyse unter Umständen Lactongruppen in Lactonsäuregruppen übergeführt werden möchten. Und das mag in der Tat bisweilen der Fall sein. Dann liegt aber eine eigentliche Esterverseifung gar nicht vor und man darf nicht von Esterzahlen sprechen. Wohl aber kann man, wie auch Henriques will, den Ausdruck „Verseifungszahl" (oder Ätherzahl) beibehalten. Der oben erwähnte Befund von Weigel und mir mußte dann so gedeutet werden, daß beim Verseifen die Anhydridbindung gelöst, bei dem Abscheiden der Säure aus der Verseifungsflüssigkeit aber wieder regeneriert wurde. Endlich ist es auch möglich, daß Körper, die weder Ester noch Lactone sind, vorliegen, die vielmehr sich der Filicinsäure Boehms anschließen.

Der Name „Ätherzahl" wurde von Benedikt[2]) an Stelle des Wortes Esterzahl gesetzt, wohl in erster Linie mit Rücksicht darauf, daß damals (1888) von dem Vorkommen wirklicher Ester in den Harzen wenig bekannt war und der Autor daher bei der Hydrolyse mehr an eine Umwandlung von Anhydriden dachte. Sagt er doch (a. a. O.): „Die Verseifungszahl liegt stets höher als die Säurezahl, die Differenz entspricht der Kalihydratmenge, welche zur Verseifung der in den Harzen enthaltenen Säureanhydride notwendig ist". Diese Vorstellung würde im allgemeinen ziemlich auf das Gleiche hinauskommen wie die von Henriques, denn die Lactone sind ja innere oder intramolekulare Anhydride, bei denen gewissermaßen die alkoholische Atomgruppe sich mit der saueren zu einem inneren Ester kondensiert hat.

Immerhin dürfte es sich zur Zeit empfehlen, die Bezeichnungen Äther- oder Esterzahl ganz fallen zu lassen und, nichts präjudizierend, nur von einer Verseifungszahl zu sprechen. Denn bevor wir nicht über die Konstitution der Harzbestandteile im Klaren sind — und wir sind noch weit davon entfernt — kann man in einer großen Anzahl von Fällen gar kein sicheres Urteil gewinnen über die Vorgänge, die sich bei dem sog. Verseifungsprozesse abspielen.

Ganz verfrüht ist es, von ungenügend untersuchten Harzen Säure- und Esterzahlen zu bestimmen, wie dies noch bisweilen geschieht. Aber auch sonst hat es wenig Zweck, Verseifungszahlen aufzustellen, wenn dieselben nicht der Ausdruck einer perfekten Verseifung sind. Versuche, die ich mit zahlreichen Harzen angestellt, haben mir aber gezeigt, daß auch die sog. perfekten Verseifungszahlen der Literatur keineswegs

[1]) Chem. Rev. d. d. Fett- und Harzindustrie 1899. S. 111.

[2]) Artikel „Harze" in der Realencyklopädie der ges. Pharm. V (1888). S. 143. Vgl. auch des gleichen Autors Analyse der Fette. Berlin 1892.

immer „perfekt" sind. Verseift man weiter, so erhält man oft weitere Verseifungszahlen u. s. f. Die ganze Angelegenheit ist noch nicht spruchreif und es wird noch vieler Untersuchungen bedürfen, ehe wir uns ein sicheres Urteil bilden können.

Wie es scheint ohne die Kremel schen Untersuchungen zu kennen, hat übrigens Rowland Williams[1]) (angeregt durch die Versuche von Mills[2]) über Kaliabsorption der Harze), Säure-, Ester- und Jodzahlen bei zahlreichen Harzen bestimmt. Diese Untersuchungen hat derselbe dann später fortgesetzt[3]) und bei zahlreichen Harzen die kalte Kaliabsorption, die heiße Kaliabsorption, die Jodabsorption, die Zu- oder Abnahme bei 15-stündigem Erhitzen auf 100^0, sowie die Asche bestimmt.

Die Tatsache, daß viele Harzsäuren Phenolhydroxyle enthalten, hat dann K. Dieterich ebenfalls für die Wertbestimmung nutzbar gemacht und vorgeschlagen die „Acetylzahl" festzustellen[4]). Die Acetylierung wurde in der Weise vorgenommen, daß das betr. Harz mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung oder solange gekocht wurde, „als sichtbar noch eine Abnahme der unlöslichen Produkte erfolgte", dann wurde in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Produkt gesammelt und solange mit heißem Wasser ausgezogen und ausgekocht, bis alle freie Essigsäure vollständig entfernt war, dann die Essigsäure im Acetylprodukt bestimmt.

Für diese Methode gilt das gleiche wie für die Verseifung. Wann ist die Acetylierung beendet, ist sie ganz oder teilweise erfolgt? Da die Einschiebung des Acetylrestes in das Phenolhydroxyl eine Sache ist, die bei den einzelnen Körpern sehr verschieden erfolgt, bald leicht, bald schwer, bald gar nicht, so ist bei der jetzt beliebten Versuchsanordnung gar nicht von vornherein zu sagen, ob die Acetylierung erfolgt, ob sie beendet ist oder ob nicht schon über das Ziel hinaus wieder Verseifung des Acetylierungsproduktes eingetreten ist. Denn auch letzteres kommt vor. Ferner gibt es keine Acetylierungsmethode, die bei allen Substanzen ohne Ausnahme anwendbar ist und endlich wird manches Acetylprodukt schon durch Kochen mit Wasser wieder verseift. Auch mag nicht unerwähnt bleiben, daß schon mehrfach bei Acetylierungsgemischen verseifende Eigenschaften beobachtet wurden,

[1]) Chem. News 58 (1888), p. 224. Referat in Pharm. Centralh. 1889, S. 149

[2]) Journ. soc. chem. ind. 5, p. 221.

[3]) The Analyst 23 (1898), S. 254. Chem. Centralbl. 1898, 2, S. 986.

[4]) Ueber Acetylprodukte und Acetylzahlen einiger Harze. Helfenberger Ann. 1897, S. 39.

4*

sodaß also unter Umständen nicht nur präformierte Phenole, sondern auch erst durch Verseifung abgespaltene der Acetylierung anheimfallen können, letztere in dem Maße, als man die Acetylierung ausdehnt.

Von rein praktischen Gesichtspunkten ausgehend, haben dann Benedikt und Grüssner[1]) zunächst für die ätherischen Öle die Bestimmung des Methoxyls nach dem etwas modifizierten Zeiselschen Verfahren[2]) als Wertbestimmungsmethode vorgeschlagen, und M. Bamberger[3]) hat das Verfahren dann auf die Harze übertragen. Es geschah dies, bevor irgend etwas über methoxylhaltige Harzbestandteile bekannt war. Als „Methylzahl" bezeichnen Benedikt und Grüssner die Zahl, welche angibt, „wieviel mg Methyl 1 g der Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure abspaltet". Die meisten Harze haben keine Methylzahl (z. B. Aloë lucida, Lacc, Bdellium, Canadabalsam, Copaivabalsam, Mastix, Liquidambar, Fichtenharz, Elemi, Colophon, Harz von Pinus Taeda und haleppensis), andere (wie Benzoë, Drachenblut, Myrrha, Styrax, Galbanum, Asa foetida, Ammoniacum, Aloë hepatica das Überwallungsharz von Pinus Laricio, Guajacum, Tolu- und Perubalsam, Olibanum) besitzen eine. Eine besonders hohe hat z. B. Guajac und das Überwallungsharz, eine besonders niedrige z. B. Olibanum.

Da wir wissen, daß die Zeiselsche Reaktion sehr glatt verläuft und bei der überwiegenden Mehrzahl der Substanzen ganz in der gleichen Weise durchgeführt werden kann, so wäre diese Methode sicher von allen die eleganteste und sicherste. Leider geben aber sehr viele Harze keine Methylzahl. Für die theoretische Forschung ist die Methode jedoch von Wert, indem sie oftmals dem Analytiker Anhaltspunkte und Winke gibt. Die hohe Methylzahl des Überwallungsharzes von Pinus Laricio (49,6) hat z. B. Bamberger auf dasselbe aufmerksam gemacht und er fand in ihm das Pinoresinol, das in der Tat zwei Methoxylgruppen enthält $C_{17}H_{12}O_2(OH)_2OCH_3)_2$. Da das Gujacharz eine noch höhere Methylzahl gibt (83,8), so war zu erwarten, daß eine oder mehrere der in ihm enthaltenen Harzsäuren Methoxylgruppen im Molekül besitzen. In der Tat haben Herzig

[1]) Chem. Zeitg. 1889, S. 872, Zur quantitativen Bestimmung von Methoxyl (dort ist die Methode und der verbesserte Apparat beschrieben) und S. 1087, Zur Analyse der äther. Oele.

[2]) Monatsh. f. Chem. 6 (1885), Verbesserungen durch Herzig (Monatsh. f. Chem. 9 (1888) und Gregor (Oesterr. Chem. Zeitg. 1898, S. 253).

[3]) Monatshefte f. Chem. 11 (1890), S. 84.

und Schiff [1]) in der Guajacharzsäure zwei Methoxylgruppen nachgewiesen. Ferner ist es interessant, daß, wie Gregor [2]) in einer Studie über die Methoxylbestimmung zeigte, der Tolubalsam eine doppelt so hohe Methylzahl besitzt wie der Perubalsam.

Endlich ist auch die von Strache [3]) vorgeschlagene quantitative Bestimmung des Carbonylsauerstoffes der Aldehyde und Ketone von M. Kitt [4]) auf die Harze übertragen worden. „Die zu untersuchende Substanz wird mit essigsaurem Natron und einer genau gemessenen Menge salzsauren Phenylhydrazins in verdünnter alkoholischer Lösung erwärmt, wobei sie mit dem Hydrazinsalz unter Bildung eines Hydrazons reagiert. Die bei der Reaktion nicht beteiligte, im Überschusse befindliche Menge des Hydrazinsalzes wird zurückgemessen, indem man durch Oxydation mit heißer Fehlingscher Lösung den Stickstoff des überschüssig vorhandenen Hydrazinsalzes abspaltet und im Meßrohr auffängt.“ Die „Carbonylzahl“ drückt die Prozente Carbonylsauerstoff der angewendeten Substanz aus. Alle Harze geben Carbonylzahlen (0,20—1,38).

Die Methode ist besonders für die Praxis etwas sehr umständlich, erfordert Übung und liefert nur bei Anwendung von einigen Gramm Substanz gut übereinstimmende Resultate. Ich zweifle aber nicht, daß auch sie für die theoretische Forschung wertvolle Fingerzeige geben wird. Denn wir wissen noch bei vielen Harzbestandteilen nicht, in welcher Form die außer den Hydroxylen und Carboxylen vorhandenen Saurestoffatome gebunden sind.

Im allgemeinen haben sich jetzt folgende Bezeichnungen eingebürgert:[5])

Säurezahl, direkt oder indirekt (= SZ d. und SZ ind.) d. h. direkt bestimmt oder durch Rücktitration bestimmt, gibt an die Anzahl Milligramme KOH, welche die freie Säure von 1 g Harz bei der direkten oder der Rücktitration zu binden vermag.

Säurezahl der flüchtigen Anteile (= SZ f.) gibt an die Anzahl Milligramme KOH, welche 500 g Destillat von 0,5 g Gummiharz (Ammoniacum, Galbanum) mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1897. S. 378.

[2]) Zur Anwendung der Methoxylbestimmung auf die Untersuch. der Harze, Balsame etc., Oesterr. Chem. Zeitg. 1898, S. 289.

[3]) Monatsh. f. Chem. 12, S. 524.

[4]) Die Carbonylzahl der Harze. Chem. Zeitg. 1898, S. 358. Dort die ermittelten Werte in Tabellenform.

[5]) Vgl. K. Dieterich, Analyse der Harze, Berlin 1900.

Verseifungszahl heiß oder kalt (= VZh. und VZk.) gibt an die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g Harz bei der Verseifung auf kaltem oder heißem Wege zu binden vermag.

Harzzahl (= HZ.) gibt an die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung mit nur alkoholischer Lauge zu binden vermag.

Gesamtverseifungszahl bei fraktionierter Verseifung (= GVZ.) gibt an die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung mit alkoholischer und wässeriger Lauge nacheinander behandelt in Summa zu binden vermag.

Gummizahl (= GZ.) gibt die Differenz an zwischen Gesamtverseifungs- und Harzzahl.

Esterzahl (= EZ.) gibt die Differenz an zwischen Verseifungs- und Säurezahl.

Acetylzahl (= AZ.) gibt die Differenz an zwischen Acetylverseifungszahl (= AVZ.) und Acetylsäurezahl (= ASZ.).

Carbonylzahl (= CZ.) gibt an die Prozente Carbonylsauerstoff der angewandten Substanz.

Methylzahl (= MZ.) gibt an die Menge Methyl, die 1 g Harz liefert.

Jodzahl (= JZ.) gibt an, wieviel Halogen 100 g Harz zu absorbieren vermögen, ausgedrückt in Grammen Jod.

Einige Beispiele mögen das Vorstehende erläutern (die nach Dieterichs Angaben aufgestellte Tabelle findet sich in Wiesners Rohstoffen).

	Säurezahl SZ.	Verseifungszahl VZ.	Methylzahl CH_3
Gummigutt	69—79	121,80—133,00	—
Asa foetida	68—77,5	82,2—129,00	6,9—11,9
Galbanum	73.5—114,2	116,2—135.8	—
Ammoniacum	150,0—200	145,60—162,40	8,6—9.0
Gewöhnlicher Terpentin	107,67—113,3	115,51—133,65	—
Venetianischer Terpentin	66,93—68,85	118,61—120,41	0
Colophonium	157—176	—	0
Resina Pini	145,44—161,16	157,16—188,96	—
Mekkabalsam	39,84	140,94	—
Maracaibo- Copaïvabalsam	75,0—85,0	80,0—90,0	0
Para- Copaïvabalsam	40,0—60,0	30,0—60,0	—
Gurjunbalsam	5,0—10,0	10,0—20,0	—
Manila-Elemi (weich)	17,81—24,48	25,92—49,93	—
Mastix (levant.)	44,8—53,2	—	—
Sandarak	91—102		—
Dammar	20—30	—	0

	Säurezahl SZ.	Verseifungszahl VZ.	Methylzahl CH_3
Schellack	60,0—65,1	211,6—213,3	
Copal, löslicher Teil	60,0 – 65,0	—	0
Copal, unlöslicher Teil			
Guajacharz (Masse)	89,60—92,50	—	74,0
Guajacharz (gereinigt)	89,60 - 92,50	—	
Perubalsam	60,0—80,0	240,0—270,0	16,7—22,6
Tolubalsam	114,80—158,60	155,00—187,40	41,7
Storax	55—75	100—140	3,6—4,5
Sumatrabenzoë	100—130	180 –230	20—25
Siambenzoë	140—170	220—240	43
Drachenblut (Palmen-)	—	86,80—123,20	25,3—27,6
Drachenblut (Socotra-)	—	92,40—95,40	
Acaroïdharz (gelb)	133	220—225	26,4

Schließlich sei erwähnt, daß die Isolierung der Resinole und Resinotannole und Feststellung bestimmter Konstanten bei ihnen von K. Dieterich[1]) ebenfalls zur Wertbestimmung herangezogen wird.

Nicht unerwähnt dürfen an dieser Stelle die Versuche zur Trennung von Fett- und Harzsäuren bleiben, die für die Praxis oft von Bedeutung sind. Gladding[2]) basiert die Trennung der Fett- und Ölsäure von den Harzen auf die verschiedene Löslichkeit der Silberverbindungen in Äther — die Harzsilberverbindungen sind löslich — und Twitchell[3]) leitet trockenes Salzsäuregas in die alkoholische Lösung: Es erfolgt eine Esterifikation der Fettsäuren, die Harzsäuren esterifizieren nicht. Er verseift dann das Harz und scheidet die Harzsäuren ab. Bei dieser Methode kommen jedoch nur die esterbildenden Säuren zur Kognition, nicht die „unverseifbaren Anteile“. Keine der beiden Methoden gibt ganz genaue Resultate. Aber auch diese Methoden haben der theoretischen Forschung genützt. Ulzer und Defris haben nämlich[4]) gelegentlich des Studiums des Verhaltens der Schellackharzsäuren bei der Trennung von Fettsäuren und Harzsäuren, nach Gladding und Twitchell gefunden, daß sich die Schellackharzsäuren gar nicht wie echte Harzsäuren, z. B. Fichtenharzsäure, verhielten, sondern wie Fettsäuren. Auch gegenüber der Liebermannschen

[1]) Chem. Revue d. Fett- und Harzindustrie 1898, S. 200.

[2]) Chem. News 45, p. 159. Zeitschr. analyt. Chem. 1882, S. 585.

[3]) Journ. analyt. appl. chem. 5, p. 373. Journ. soc. chem. industr. 1891, p. 804, vgl. auch Th. Evans und J. E. Beach, Ueber Twitchell's Methode z. Best. von Harz in Seife. Americ. chem. journ. 17, p. 59 und Zeitschr. analyt. Chem. 1895, S. 763; Lewkowitsch, Journ. soc. chem. ind. 12, p. 503, Chem. Centralbl. 1893, 2, S. 340; A. Wilson, Chem. News 64, p. 204; Jean, Polyt. Journ. 207 (1873); Barfoed, Zeitschr. f. anal. Chem. 14 (1875), S. 20 u. and.

[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1897, S. 24.

Cholestolreaktion verhielten sich die Schellackharzsäuren anders als die Fichtenharzsäuren.[1]) Untersuchungen, die ich mit Farner angestellt,[2]) haben dann gezeigt, daß in der Tat der Harzester des Schellack eine Fettsäure enthält.

Man kann den Wert der im vorstehenden erwähnten Versuche nur dann richtig würdigen, wenn man berücksichtigt, daß sie nur praktischen Zwecken dienen sollen. Die Praxis kann leider nicht immer warten, bis die für sie in Betracht kommenden Substanzen nach allen Richtungen erschöpfend wissenschaftlich studiert sind und muß leider bisweilen Wertbestimmungen vornehmen von Körpern, die ungenügend oder gar nicht untersucht sind, ja sogar oft dann, wenn wir noch gar nicht wissen, welche Substanz eigentlich den Wert bedingt. Das Richtige wäre nun freilich in diesen Fällen zu warten, bis Untersuchungen vorliegen oder solche Untersuchungen anzustellen, bis dahin aber nur von Substanzen Wertbestimmungen vorzunehmen, die gut untersucht sind. Daß man die Sache gerade am anderen und zwar am falschen Ende anfaßt, ist aber, wie gesagt, ein Übelstand, der in praxi nicht immer zu umgehen ist. Dem Praktiker liegt zunächst nur an relativen, vergleichbaren Zahlen, nicht an absoluten und er kann immerhin aus jenen schon einige Schlüsse ziehen. Aber es ist doch nicht zu leugnen, daß in dem Bestreben, durchaus Zahlen und Zahlen um jeden Preis zu erhalten, heutzutage etwas zu viel getan wird. Bei den Fett- und Weinanalysen liegt die Sache doch etwas anders wie bei den Harzen. Die Fette und Weine sind gut studierte und ziemlich einheitliche Produkte, deren Zusammensetzung recht gut bekannt ist. Von den Harzen wissen wir noch wenig und eben erst ist mit ihrer wissenschaftlichen Untersuchung nach den Methoden der modernen Chemie begonnen worden. Sie bieten noch ein ganz ungeheures Feld für die Forschung dar, die seither nur das eine ganz sicher ermittelt hat, daß die Harzprodukte von sehr wechselnder Zusammensetzung sind. Ist es nicht etwas verfrüht, schon jetzt Wertbestimmungen auszuarbeiten? Sollte nicht die Arbeit zunächst am anderen Ende ansetzen?

Immerhin ist zu bemerken, daß auch die Arbeit der Praktiker vielfach befruchtend auf die wissenschaftliche Forschung eingewirkt hat und einwirkt.

---

[1]) Mitth. d. k. k. technolog. Gewerbemuseums in Wien 1896 (dort Storch-Morawski'sche Reaktion genannt).

[2]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 35.

Die Verwendung der Harze in der Praxis[1]) ist sehr mannigfaltig. Die größten Mengen werden in der Lackfabrikation verbraucht. Hier werden besonders die Copale, der Bernstein, die Dammars, Mastix, Elemi, Sandarac, Japanlack benutzt. Die schwerlöslichen (Bernstein, einige Copale) werden oft durch Schmelzen oder noch höheres Erhitzen zuvor löslicher gemacht. Im allgemeinen kann man sagen, daß ein Kautschuk und eine Guttapercha um so besser ist, je weniger sie „Harze" enthält und daß ein Harz um so wertvoller für die Lackindustrie ist, je reicher es an Resenen ist. Denn diese gegen Reagentien sehr resistenten Harzbestandteile werden auch einen Lack liefern, der sehr widerstandsfähig ist. Man sollte die Frage prüfen, ob sich nicht besonders wertvolle Lacke dadurch herstellen lassen, daß man die Phenole und Harzsäuren aus dem Harzkörper entfernt. Dann dienen Harze und Harzseifen (besonders von Colophonium und Acaroid) zum Leimen des Papiers. Die billigen Harze, bes. Colophonium, werden zur Herstellung von Harzspiritus und Harzöl benutzt, indem man das Harz einer gut geleiteten trockenen Destillation unterwirft. Die niedrig siedenden Anteile bilden den Harzspiritus, die höher siedenden das Harzöl (s. weiter hinten im spez. Teil). Bei der rohen trockenen Destillation roher Harze, Harzabfälle, Harzfilter und harzreicher Hölzer entstehen dann die Harzteere. Als Farbe dient wohl nur das Gummigutt.

In der Pharmacie werden viele Harze und Balsame zum innerlichen Gebrauche (Copaivabalsam) oder äußerlich (Perubalsam, Styrax) oder zur Herstellung von Pflastern und Salben benutzt (Terpentin, Elemi). Doch darf als ziemlich sichergestellt betrachtet werden, daß es hier nicht der eigentliche physiologisch indifferente Harzkörper

---

[1]) Die Arbeiten über die Harze erscheinen im Original oder als Referate in der Chemischen Revue über d. Fett- und Harzindustrie (seit 1893), Hamburg, Maschke. Wichtig sind auch die Travaux du laboratoire de chimie appliquée à l'industrie des Résines in Bordeaux, die unter Vèzes Leitung ausgeführt in der Revue coloniale u. den Mémoires de la soc. d. sciences physiques et natur. de Bordeaux seit 1900 erscheinen. Speziell der Praxis dienen, Andés, Die Harzprodukte, Wien, Hartlebens chem. techn. Bibl. B. 283, V. Schweizer, Die Destillation der Harze, der Resinatlacke, Resinatfarben etc., ebenda B. 281.

Der Kautschuk und die Guttapercha haben ihre eigenen Zeitschriften. In Deutschland: Gummizeitung, Dresden, Steinkopf & Springer (seit 1886). In Oesterreich: Gummi-Guttapercha-Asbest- und Celluloid-Zeitung, Wien, Stern (seit 1902). In Frankreich: le Caoutschouc et la Gutta-Percha, Paris, Cillard (seit 1904). In England: The India Rubber, Gutta Percha and Electrical Trades Journal, London, Maclaren (seit 1878). In Belgien: Le moniteur du Caoutschouc et des autres gommes laticifères Bruxelles (seit 1904). In Amerika: The India Rubber world, New York (seit 1889).

ist, der die Wirkung bedingt, sondern die Beisubstanzen, bei den Copaivabalsamen z. B. die Öle, beim Perubalsam das Cinnamein, daß es sich hier also gerade umgekehrt verhält wie bei der Lackfabrikation. für die gerade der Harzkörper das Wesentliche ist.

Die nachstehend im Zusammenhang mit der sehr umfangreichen Literatur des Gegenstandes zusammenfassend besprochenen chemischen Studien über die Harzsubstanzen, die ich mit einer Anzahl meiner Schüler in den letzten 15 Jahren durchgeführt habe,[1]) wurden ursprünglich nicht unternommen, um unsere Kenntnisse der Harzbestandteile zu erweitern, sondern aus pflanzenphysiologischen Gründen. Ich hatte während meines Aufenthaltes in Java beobachtet, daß Holz und Rinde des Benzoëbaumes geruchlos sind und keine Sekretbehälter führen, sowie, daß die Rinde des Tolu- und Perubalsambaumes nicht wie die entsprechenden Balsame, sondern nach Cumarin riecht und nur in ganz jungen Entwicklungsstadien Sekretbehälter enthält, die frühzeitig durch Borkebildung abgestoßen werden. Von allen drei Rinden brachte ich mir Material von meiner indischen Reise mit, in deren Programm ja das Studium der Sekretbehälter und Sekretbildung als erster Punkt figurierte.

Ich hoffte durch vergleichende Untersuchung der Rinden einerseits und der Harzsekrete andererseits einigen Aufschluß über den chemischen Vorgang der Sekretbildung zu erhalten. Daher findet sich denn auch in den ersten Aufsätzen der Sekretstudien, die die Benzoë, den Perubalsam und Tolubalsam behandeln, stets ein Abschnitt, in dem die Rinde der betreffenden Pflanze zum Vergleiche herangezogen ist, und auch späterhin habe ich dieser vergleichenden Untersuchung stets meine Aufmerksamkeit zugewendet erhalten. Ich will aber sogleich an dieser Stelle bemerken, daß die großen Hoffnungen, welche ich ursprünglich auf diese vergleichende Methode setzte, sich nur in bescheidenem Maße erfüllt haben. Mehr als Vermutungen lassen sich auch heute noch nicht über den chemischen Vorgang der Sekretbildung aussprechen und nur eins ist schon jetzt sichergestellt, nämlich daß eine große Anzahl der in der Praxis benutzten Sekrete als solche nicht normale Bestandteile der lebenden Pflanze sind, sondern erst

[1]) Dieselben sind vornehmlich im Archiv der Pharmacie 1892—1906 unter dem Sammeltitel „Untersuchungen über die Sekrete" von mir veröffentlicht worden. (Auszüge auch in der Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm.)

als Folge von Verwundungen entstehen, also als pathologische Produkte angesehen werden müssen. Eigentlich sind nur die Umbelliferengummiharze, sowie das Euphorbium, Sandarac und Mastix mit Sicherheit als normale Bestandteile der lebenden Pflanze zu betrachten. Vom Terpentin, den Überwallungsharzen der Coniferen, dem Bernstein, dem Styrax, dem Tolu- und Perubalsam, der Benzoë wissen wir bestimmt, daß sie erst als Reaktion auf einen Verwundungsreiz entstehen und jedenfalls nicht in der Form, in der sie uns vorliegen, in der Pflanze vorkommen. Vom Olibanum und dem Busa-Opopanax kennen wir die Entstehung nicht sicher. Es läßt sich also nicht angeben, ob sie auch pathologische Produkte sind.

Überschaut man das sichergestellte Beobachtungsmaterial, so läßt sich nicht verkennen, daß die chemische Zusammensetzung der einzelnen Harze in einer gewissen Beziehung zu der Pflanzenfamilie steht, zu der die harzliefernde Pflanze gehört, also die systematische Stellung der Stammpflanze schon einen Schluß auf die Zusammensetzung der Harzprodukte zu ziehen erlaubt; entsprechend dem Satze Linnés[1]) „Plantae, quae Genere conveniunt, etiam virtute conveniunt; quae Ordine naturali continentur, etiam virtute proprius accedunt; quae Classe naturali congruunt, etiam viribus quodammodo congruunt" und der Sentenz Caesalpins[2]) „Plantae quae generis societate junguntur, plerumque et similes possident facultates". So zeigen z. B. die Umbelliferenharze unter sich ziemlich viel Übereinstimmung, ebenso die Harze der Coniferen und der Burseraceen. Andererseits sehen wir aber auch wieder in weit von einander entfernt stehenden Familien ähnliche Produkte entstehen. So bildet z. B. die Gruppe der Benzharze, die Balsame der Franzosen, d. h. die Benzoësäure und Zimmtsäure führenden, eine natürliche Gruppe von Harzprodukten, an deren Erzeugung die Familie der Papilionaceen, Hamamelidaceen, Styracaceen, ja sogar monocotylische Familien wie die Liliaceen und Palmen beteiligt sind. Ganz abseits steht der Stocklack. Aber auch die Entstehung in der Pflanze ist ein wichtiges Moment, wie das im Kernholze gebildete, ebenfalls ganz abseits stehende Guajacharz zeigt.

Will man aber die Beziehungen zwischen den normalen Bestandteilen der lebenden, harzproduzierenden Pflanze und den von ihr erzeugten pathologischen Sekreten studieren, so ist es natürlich in erster Linie wichtig, die beiden Teile, die man mit einander in Beziehung setzen will, genau zu kennen. Hier begannen bereits die Schwierig-

[1]) Philosoph. botan. 1750.
[2]) De plantis 1583.

keiten. Es zeigte sich, daß wir über die normalen Bestandteile der harzliefernden Pflanzen so gut wie nichts, aber auch über die Harze selbst lange nicht genug wußten, um Schlüsse daraus ziehen zu können.

Ich betrachtete es daher als meine erste Aufgabe, hier durch neue Studien zu suchen etwas vorwärts zu kommen und ich habe deshalb die Frage nach der Sekretbildung zunächst an ihren beiden Enden angefaßt, d. h. durch erneute Untersuchungen analytischer Art in die Zusammensetzung einerseits der Sekrete, andererseits der in Betracht fallenden Teile der harzliefernden Teile der harzliefernden Pflanzen einiges Licht zu bringen versucht. Bald wurde mir jedoch hierbei klar, daß nur eine große Reihe über Jahre hinaus systematisch nach einheitlichem Plane fortgesetzter Versuche zum Ziele führen konnte und ich habe daher aus der großen Menge der Harze zunächst die Typen herausgegriffen, um an ihnen vorerst den Begriff „Harz" chemisch festzustellen. Ich glaubte, es würde möglich sein, eine Körperklasse in den Harzen, die längst ja als Gemische erkannt waren, aufzufinden, die ihnen allen gemeinsam ist und die eben ihre Harznatur bedingt, sie „harzig" macht, ein Wort, mit dem wir bekanntlich einen ganz bestimmten Begriff verbinden. Allein das ist nicht geglückt. Wie bei den sog. Gerbstoffen sind auch bei den Harzen sehr verschiedene Substanzen beteiligt und es war mir bisher nicht möglich, z. B. zwischen den Resinolen und Resinolsäuren einerseits und den Resinotannolen andererseits eine Brücke zu schlagen.

Wenn nun, trotzdem das mir eigentlich vorschwebende Ziel, die Harzbildung chemisch zu erklären, nicht erreicht wurde, die große Zahl der Einzeluntersuchungen doch nicht nur zur Bereicherung unserer Kenntnisse der Harzbestandteile, sondern auch zu einigen allgemeineren Ergebnissen, ja sogar zu einigen Leitsätzen geführt hat, so ist das in erster Linie der großen Ausdauer und Selbstverleugnung meiner Schüler zu danken, die trotz zahlloser anfänglicher Mißerfolge doch treu ausgeharrt haben. Denn die Untersuchungen der Harze gehören zu den zeitraubendsten und mühsamsten Arbeiten. Und oft monatelang sieht man keinen Fortschritt.

Was die von mir benutzten Methoden betrifft, so weichen dieselben in Nichts von den auch sonst in der Chemie üblichen ab. Leitender Grundsatz war mir natürlich, bei der Trennung nur solche Agentien anzuwenden, welche mit einiger Sicherheit die Möglichkeit einer Trennung ohne Zersetzung der Bestand-

teile voraussehen ließen. Da die Erfahrungen früherer Forscher auf diesem Gebiet gelehrt hatten, daß man durch Ausziehen mit verschieden starkem Alkohol, sowie durch Fällen des Rohauszuges mit Bleiacetat, Kupferacetat usw. eine Trennung nicht erzielt, habe ich auf diese Methoden fast ganz verzichtet, resp. ihre Benutzung stark eingeschränkt, dagegen mich z. B. des sukzessiven Ausschüttelns ätherischer Lösungen mit Salzlösungen, zunächst mit Sulfitlauge, dann mit sehr verdünnter Soda und sehr verdünntem Kalihydrat, des Fällens alkoholischer Lösungen mit Petroläther oder Äther, der Abscheidung der Kali-Verbindungen durch Kali in Substanz, der Harzester durch Kohlensäure u. a. mit Erfolg bedient. Sehr häufig habe ich mir durch Lösen der ursprünglichen Harzdroge in Alkohol und wiederholtes Ausfällen der alkoholischen Lösungen mit Wasser zunächst ein sog. Reinharz dargestellt. Diese Methode trennt zugleich die wasserlöslichen Bitterstoffe ab, die in der Fällungsflüssigkeit gelöst bleiben. Als dann eine Gruppe von Verbindungen als schwer verseifbare Ester erkannt worden waren, habe ich mit Erfolg die Methode der Verseifung durch Wasserdampf oder im Autoklaven benutzt, teils ohne, teils mit Zusatz von Alkalihydrat oder Carbonat bez. Schwefelsäure. Schmieren ließen sich bisweilen durch Tierkohle beseitigen. Bei der Untersuchung der Coniferenharze habe ich die alte Methode: Digerieren mit verdünntem Alkohol und Umkristallisieren des unlöslichen Rückstandes aus starkem Alkohol verlassen. Ich bediene mich einer einheitlichen Methode, die unter einander vergleichbare Resultate liefert. Das in Äther gelöste Produkt wird nach einander bis zur völligen Erschöpfung mit Ammoncarbonatlösung, Sodalösung und sehr verdünntem Kalihydrat ausgeschüttelt. Von der Ätherlösung wird dann der Äther abgezogen, das Öl mit Dampf übergetrieben und das Resen mit verdünntem Kali unter Dampfdurchleiten behandelt. Es empfiehlt sich, die ersten Ausschüttelungen, die meist stark gefärbte Produkte liefern, gesondert aufzuarbeiten. Bisweilen waren hunderte von Ausschüttelungen erforderlich, ehe Erschöpfung eintrat.

Überhaupt gehe ich meist von einer ätherischen Harzlösung aus und benutze die fraktionierte Ausschüttelung, die fraktionierte Fällung, die fraktionierte Kristallisation in ausgiebigem Maße, weniger die fraktionierte Extraktion (z. B. im Soxhlet). Eine allgemein anwendbare Methode läßt sich jedoch nicht angeben. Höchstens für natürliche Gruppen wie die Coniferenharze, die Umbelliferenharze, die Burseraceenharze läßt sich ein allgemein anwendbarer „Gang“ angeben. Mehr wie anderwärts muß man bei Harzuntersuchungen individualisieren.

Die oben erwähnte Methode, bei allen Coniferensekreten einheitlich durchgeführt, liefert, wie gesagt, unter einander vergleichbare Resultate, ob sie aber ganz einwandfrei ist, möchte ich bezweifeln. Stutzig machte mich stets, daß aus unter dem Mikroskope durch und durch kristallinischen Harzen relativ wenig kristallisierte Produkte zu erhalten waren, so daß ich den Eindruck erhielt, daß hier eine Umwandlung von kristallisierten Substanzen in amorphe während der Arbeit erfolge.

Andererseits aber bietet die alte Methode (Ausziehen mit verdünntem Alkohol und Umkristallisieren des Rückstandes), wie die neueste (Destillieren des Harzkörpers unter vermindertem Drucke und Umkristallisieren des Destillationsproduktes) ebensowenig Gewähr, reine Produkte zu erhalten, so daß ich doch immer wieder zu meiner Methode zurückgekehrt bin, obwohl ich sie für keine ideale halte.

Wenn irgend möglich, habe ich nur solche Sekrete untersucht, deren Provenienz bekannt war oder sich ermitteln ließ. Darauf kommt ziemlich viel an. Die einzig ganz zuverlässige Methode wäre ja die, daß man das Sekret selbst einsammelt. Das ist aber nur in den seltensten Fällen möglich, da die meisten Harze nicht Produkte Europas sind. Man ist da vielfach auf andere angewiesen. Immerhin sind ja jetzt die Verbindungen über die Erde so erleichtert, daß man viel leichter als früher Erkundigungen einziehen und die Provenienz eines Harzproduktes ermitteln kann. Doch war es trotzdem nicht immer möglich, sichere Auskunft zu erhalten. Welche Pflanzen Myrrha- und Siam-Benzoë liefern, ist bis heute noch nicht ganz sicher bekannt. Wir sind hier auf Vermutungen angewiesen.

Historische Entwicklung der Harzuntersuchungen.

I.

Periode der pyrochemischen Untersuchungen. 16. und 17. Jahrhundert.

Die chemische Untersuchung der Harze ist sehr alt. Die Geschichte ihrer Zerlegung ist die Geschichte der Pharmakochemie, jenes eigenartigen Zweiges der allgemeinen Phytochemie, der sich mit dem chemischen Studium der Arzneimittel beschäftigt. Ihr Studium hat die reine Chemie vielfach befruchtet und gefördert. Davon legen noch jetzt Namen wie Benzol, Toluol, Guajacol, Resorcin Zeugnis ab. Denn das Benzol wurde so genannt, weil es das bei der trockenen Destillation der Benzoë erhaltene „Öl“ der Benzoë (Benz-oleum), das Toluol, weil es das „Öl“ des Tolubalsams, des Guajacol, weil es das „Öl“ des Guajacharzes ist und das Resorcin wurde so getauft, weil Hlasiwetz es als das Orcin des Resina galbani erkannte. Dem Studium von Harzen verdanken wir die Entdeckung der Bernsteinsäure, der Benzoësäure, des Styrols, des Benzylalkohols, des Resorcins, des Guajacols, der Ferulasäure, der p-Cumarsäure und zahlreicher anderer Körper, ganz abgesehen von den spezifischen Harzbestandteilen selbst. Nicht unerwähnt darf auch bleiben, daß der Bernstein (*ἤλεκτρον* = sonnenartig von *ἠλέκτωρ* Sonne) der Elektrizität den Namen gegeben.

Wohl die älteste Untersuchung eines Harzes ist die des Bernsteins. Diese wurde nun freilich nicht unternommen, um seine genaue Zusammensetzung zu ermitteln; denn in der Mitte des sechzehnten Jahrhunderts leiteten die Chemiker andere als theoretische Beweggründe. Wohl aber wissen wir, daß Georg Agricola[1]) bereits 1546 das Auftreten einer feinen, weißen Materie, welche gewisse Ähnlichkeit mit einem Salze hatte,[2]) bei der trockenen Destillation des Bernsteins wahrnahm und

[1]) De ortu et causis subterraneorum — de natura eorum quae effluunt ex terra — de natura fossilium etc. Basiliae 1558. l. IV.

[2]) Partim vertitur in oleum etc., partim in candidum quiddam et tenue, quod similitudinem quandam gerit speciemque salis.

so die Bernsteinsäure entdeckte,[1]) und schon 1595 beschreibt Andreas Libavius, dem wir bekanntlich das erste Lehrbuch der Chemie verdanken,[2]) die „flores succini“ (alle derartigen Sublimate trugen damals den Namen „flores“), deren Bereitung auch die Chemia rationalis[3]) von 1687 sowie Oswald Croblius,[4]) Michael Crügner[5]) und Dossie[6]) schildern. Nicolaus Lémery[7]) erkannte 1675 die flores succini als eine Säure, was Boyle,[8]) Barchusen[9]) (1698), Rivière[10]) (1717) Boulduc sen.,[11]) Neumann,[12]) Börhave[13]) u. a. bestätigten, resp. aufrecht erhielten gegenüber der Ansicht, das Succinsalz sei ein flüchtiges

---

[1]) Doch ist die Bernsteinsäure vielleicht bereits dem Fürsten der arabischen Ärzte Avicenna (980—1036) bekannt gewesen, der einer Art Kampher aus Bernstein Erwähnung tat. Da aber ein Borneol in der Tat im Bernstein vorkommt, ist nicht zu sagen ob dieses oder die Bernsteinsäure gemeint ist. Die Bemerkung Agricolas „Non sine causa Avicenna dixit, in succino odoratum camphorae vim inesse“ läßt eher vermuten, daß wirklich nur das Borneol gemeint ist. Da wir aber jetzt wissen, daß im letzten Stadium der trockenen Destillation des Bernsteins auch noch ein dritter kristallinischer Körper übergeht (Pelletier und Walter), könnte auch dieser gemeint sein. Das Bernsteinöl war schon Joh. Mesue bekannt. Aus ihm stellte durch Behandeln mit HNO_3 Marggraf (1759) den künstlichen Moschus dar.

[2]) Alchemia e dispersis passim optimorum auctorum — etc. collecta adhibitisque ratione et experimenta quanta potuit esse methodo accurata explicata et in integrum corpus redacta. Francofurti 1595 (recognita 1606). Es heißt darin p. 185: „Flos succini: mistis silicibus, spiritibusque humidis abstractis, flos elevatur“ und p. 139 „in summo alembici sal crystalli instar adhaeret“. Es gab damals viele „flores“. Libavius führt an im Tract. II, cap. XL de floribus: flores metallorum, flos solis preciosus, flos veneris, flos stanni seu plumbi albi, flores antimonii, flores sulphuris, flores mercurii, flos chalcanthi. flos arsenici, flos salis, flos gemmarum, flos cranii, flos sanguinis, flos castorii, flos succini.

[3]) Autore P. T. Lugd. Bat. 1687. 4. p. 101 (anonym).

[4]) Basilica chymica 1608, p. 191.

[5]) Durch John, Naturgeschichte des Succins. Köln 1816, S. 403.

[6]) Elaboratory laid open London, T. 9. 1758 (durch John).

[7]) Cours de chimie contenant la manière de faire les opérations qui sont en usage dans la médicine par une methode facile etc. Paris 1675. Von diesem Lehrbuche, das in alle modernen Sprachen übersetzt wurde, erschienen allein 11 französische Ausgaben. Lémery sagt: „J'ay reconnu que ce sel est acide et semblable à celuy des plantes, qu'on appelle essentiel.“

[8]) Abridged by Shaw III. 369 (durch John).

[9]) Pyrosoph. Lugd. Bat. 1696, p. 264.

[10]) John a. a. O., S. 403.

[11]) Mém. de l'acad. royale de Paris 1699, p. 54 und 1742, p. 48.

[12]) Chymia medica. Züllichau 1749. II, p. 964 (1756) und I, p. 263 (1755) und Die chymische Untersuchung der meisten zum Pflanzenreiche gehörigen Materien. Züllichau 1751—1752.

[13]) Elementa chemiae II. Proc. 87, Nr. 7. Londini 1732.

Alkali, wie J. M. Hoffmann, Glaser,[1]) le Fevre und Charas meinten. Geoffroy[2]) zeigte, daß man Bernsteinsäure auch auf nassem Wege erhalten kann. Trotzdem sind wir eigentlich erst durch Pott[3]) näher mit der Bernsteinsäure bekannt geworden, der in einer vortrefflichen Studie die Bernsteinsäure als neue Pflanzensäure erkannte (Hellwing hatte sie für Salpetersäure, Fr. Hoffmann und Neumann für Schwefelsäure, Bourdelin für Salzsäure gehalten!), ihre Reinigung schilderte und ihre Salze beschrieb, deren Kenntnis durch Stockar[4]) erweitert wurde. Wiegleb,[5]) sowie Guiton Morveau[6]) suchten zu beweisen, daß die Bernsteinsäure im Bernstein präexistiere, was Heyer[7]) und Hermbstädt[8]) bestritten und Gehlen[9]) nur für den wasserlöslichen Anteil gelten lassen wollte. Es berührt dies die damals viel ventilierte Frage, welche bei der Zerlegung der Pflanzen erhaltenen Körper „Produkt“, welche „Edukt“ sind. Auch die heute so viel benutzte Reinigungsmethode mittels Kohlenpulver ist zuerst an der Bernsteinsäure aus Bernstein von Lowitz[10]) geübt worden. Am Ende des vorigen Jahrhunderts war die Bernsteinsäure also bereits gut studiert, jedenfalls eine der bestbekannten Pflanzensäuren und es ist interessant zu sehen, daß sie auch in der kleinen Anzahl organischer Säuren sich befindet, die Berzelius[11]) in seiner berühmten grundlegenden Untersuchung der Elementaranalyse unterwarf. Ihre Konstitution wurde dann durch Liebig und Wöhler, Darcet, Döpping, Fehling[12]) u. a.

---

[1]) Traité de chymie 1663 nach Kopp, Geschichte d. Chem. 4, S. 361.

[2]) Mém. de l'acad. de Paris 1738, p. 197.

[3]) Chem. Abhandl. der k. Akad. der Wissensch. zu Berlin 1753. S. 51. (Vgl. auch Crell's Neues chem. Arch. 5, S. 164. Mineralog. Belustigungen II. S. 95.)

[4]) De succino in genere. Lugd. Batav. 1761. p. 19.

[5]) Chem. Versuche über die alkalischen Salze. Berlin 1774. S. 151.

[6]) Mém. de l'acad. de Dijon 1783, p. 1 (Crell's chem. Arch. 1789, S. 65).

[7]) Chem. Versuche mit Bernstein. Erfurt 1787.

[8]) Grundr. d. Chem. 4, § 2261.

[9]) Durch John.

[10]) Crell's chem. Annal. 1793, I. S. 32. Die weitere Literatur siehe bei John a. a. O., ferner in Johns Handwörterbuch d. allgem. Chemie IV u. Klaproth-Wolff's Chem. Wörterbuch, zwei im Anfang dieses Jahrhunderts viel benutzten Werken.

[11]) Expériences pour déterminer les proportions définies dans lesquelles les élémens de la nature organique sont combinés. Ann. of philos. 26 und Ann. de chimie 94, p. 170. Die neuere Literatur in Fehlings Handwörterbuch II, S. 11 (1875) und in Beilsteins Handbuch (3. Aufl.) 1893, I, S. 653.

[12]) Liebig u. Wöhler, Poggend. Ann. 18, S. 162; Darcet, Poggend. Ann. 36. S. 80, Ann. de chim. et phys. (2) 58, p. 282; Döpping, Ann. d. Chem. 47. S. 253; Fehling, Ann. d. Chem. 49, S. 154.

aufgeklärt und ihre Synthese ist längst geglückt.[1]) Berühmt ist die von Dessaignes und Liebig[2]) entdeckte Umwandlung der Apfelsäure in Bernsteinsäure, die viel zur Aufklärung der Konstitution beitrug. Die Art der Bindung der Bernsteinsäure im Bernstein als Ester ist aber erst in neuester Zeit von Aweng und mir[3]) festgestellt worden. Erst hierdurch wurde die Präexistenz derselben im Bernstein definitiv erwiesen. So sehen wir denn, daß das Studium des Bernsteins und seiner Zerlegungsprodukte in mannigfaltiger Weise zur Förderung der organischen Chemie beigetragen hat und die Entwicklung unserer Kenntnisse über den Bernstein und seine Säure ein treues Abbild der Entwicklung der Phytochemie ist.

In fast noch höherem Maße gilt dies von der Benzoë und der Benzoësäure. Auch hier war es die in jenen Zeiten so viel geübte Methode der trockenen Destillation der Substanzen, die zur Entdeckung der Benzoësäure führte. Die auf diese Weise erhaltenen „Olea"[4]) fanden damals arzneiliche Anwendung. Der erste, der bei der Darstellung dieses „Oleum Benzoës" in der Benzoëbutter Kristalle von Benzoësäure beobachtet hat, scheint Alexander Pedemontanus (1560) gewesen zu sein.[5]) Derartige Beobachtungen haben dann gleichzeitig auch Nostredame[6]) und Libaut[7]) gemacht. Am deut-

[1]) Vgl. Simpson, Ann. d. Chem. 118, Wichelhaus, Zeitschr. f. Chem. 1867; Bandrowski, Berichte d. chem. Ges. 12, S. 2212 u. a.

[2]) Ann. d. Chem. 70, S. 102 u. 104.

[3]) Tschirch u. Aweng, Ueber den Succinit, Arch. d. Pharm. 1894, Heft 9.

[4]) Eine Darstellungsweise des Oleum Benzoës oder wie es damals hieß „Oleum e lasere" findet sich z. B. in Libavius, Alchymia recognita etc. Francofurti 1606, p. 198. „Laser vel Benzoin aqua praemaceratur, vel etiam per se imponitur. Fallopius tritum Benzoinum miscet cum vini spiritu, declinatque primum aquam in cineribus per retortam, postea igne validiore oleum, quod excipitur vase alio. Ultimo exit instar mannae, gummi. Solet & cum rosacea destillari, sicut & styrax. Modus hic est. Laseri misce rosaceam, macera in arena cum amplo receptaculo, destilla citra festinationem & ignem validum. Lenta flamma exit aqua intensiore, citra tamen ustionem, oleum. Ignem eo gradu rege, donec feces exiccentur. Hoc modo & styrax liquidus destillatur. Item ol. myrrhae etc." Daselbst auch Vorschriften für oleum styracis, terebinthinae, ladani, sang. drac., succini, bdellii, galbani, sagapeni etc.

[5]) Libr. de Secreto. Basil. 1560. p. 108. (Durch John a. a. O. S. 94.) Vgl. auch G. W. Schwartze, Pharmakologische Tabellen. Leipzig 1822. II. S. 230. Eine ähnliche Beobachtung wird von Fallopius (Secret. Frankfurt 1715) berichtet.

[6]) Excellent et moult utile opuscule à touts necessaire qui desirent avoir cognoissance de plusieurs exquises receptes. Lyon 1556. (Durch Flückiger, Pharmacognosie.)

[7]) Quatre livres de secrets de médecine et de la philosophie chimique. Paris 1579. p. 146. Vgl. oben Libavius, Alchymia.

lichsten spricht sich jedoch Blaise de Vigenere[1]) aus, der der Kristalle der Benzoësäure Erwähnung tut und die Darstellung der „flores benzoës" beschreibt. Im 17. Jahrhundert war die Gewinnung der Benzoësäure durch Sublimation der Benzoë eine von den Chemikern allgemein geübte Operation, wie wir aus den Schriften Turquet de Mayernes, Lémerys, Baumés u. a. ersehen.[2]) Der erste, welcher Benzoësäure auf nassem Wege erhielt, war Ehrenfried Hagedorn,[3]) der beobachtete, daß, als er aus einer alkoholischen Benzoëlösung das „Magisterium" mit Wasser niedergeschlagen hatte, aus der wässerigen Lösung (der lac virginale) allmählich ein weißes Salz auskristallisierte. Geoffroy[4]) und bald darauf Caspar Neumann[5]) stellten dann fest, daß man durch Auskochen der Benzoë Benzoësalz darstellen könne. Letzterem, der die saure Natur der flores benzoës erkannte[6]) und (angeblich) Benzoësäure auch in den Storax-Spänen auffand, verdanken wir auch den ersten Versuch einer Analyse der Benzoë selbst. Einen wesentlichen Fortschritt in der Darstellung des Benzoësalzes bedeutet die Einführung der Kalkmethode durch Scheele,[7]) die später mannigfaltig modifiziert wurde und bis auf den heutigen Tag in Anwendung ist. Lichtenstein[8]) erkannte das Benzoësalz als eine Säure und J. B. Trommsdorff[9]) stellte bereits 1790 ihre Salze dar und beschrieb sie eingehend. Auch die Benzoësäure findet sich in jener erlesenen Schar organischer Körper, deren Analyse bereits Berzelius[10]) in jener

---

[1]) Blasius Vigenerus de igne et sale im Theatrum chemicum (Argentorat. Lazar. Zetzneri 1613—1622) im VI. Bande. — Das Theatrum bringt eine Auswahl wertvoller alchemistischer Abhandlungen und kann als die erste chemische Encyclopädie betrachtet werden. — Vgl. ferner Blaise de Vigenere, Traicté du feu et du sel. Paris 1662. Die Arbeiten des Vigenerus gehen ins 16. Jahrhundert (zweite Hälfte) zurück. Er starb 1596. (Flückiger a. a. O. S. 126.)

[2]) Außer Benzoësäure und Bernsteinsäure waren im XVII. Jahrhundert in leidlicher Reinheit bekannt: Weinstein und Rohrzucker (von Angelus Sala in ziemlicher Reinheit dargestellt). Sauerkleesalz (von Sala im Sauerampfer entdeckt) und Kampfer.

[3]) Ephem. med. phys. nat. Curiosor. Ann. II, observat. 196, p. 297 (1671).

[4]) Mém. de l'acad. Paris 1738.

[5]) Chymia medica. Züllichau (1755), I, p. 486.

[6]) Doch bemerkt schon Lémery (Cours de chymie 1675): „les fleures de benjoin ont une acidité fort agréable" (nach Kopp).

[7]) Bemerkungen vom Benzoësalz, Abhandl. d. Schwed. Akad. der Wissensch. 1776, Bd. 56, S. 128; übersetzt in Crells neuesten Entdeckungen III. 1781. S. 98. Ueber diese Methode und ihre Modifikationen existiert eine ganze Literatur.

[8]) Crells neueste Entdeckungen IV, S. 9 (1782).

[9]) Crells chem. Ann. II (1790), S. 303 (u. Journ. de pharm. I, 1 (1793), p. 162).

[10]) Expér. pour déterm. des proport. défin. dans lesquelles les élémens de la nature organique sont combinés, Ann. of philos. 24 und Ann. de chim. 94 (1815).

5

Arbeit, mit der er die moderne Elementaranalyse eigentlich erst begründete,[1]) mitteilt. Aber auch später noch spielt sie eine große Rolle in der Geschichte der Chemie, denn ihre Untersuchung durch Liebig und Wöhler[2]) ist es, die Berzelius als die Morgenröte einer neuen Zeit begrüßt.[3]) Jene klassische Arbeit der beiden Dioskuren über das Radikal der Benzoësäure steht in der Tat an der Schwelle der modernen organischen Chemie und führte über den Umweg der Kolbeschen Formel[4]) zur Aufklärung der Konstitution der Benzoësäure durch Kekulé.[5]) Über die Form, in der die Hauptmenge der Benzoësäure in der Benzoë vorkommt, haben dann die Untersuchungen von Lüdy und mir[6]) Aufklärung gebracht: Sie findet sich besonders in Ester-Bindung.

Aber auch die Zimtsäure ist zuerst bei der Untersuchung von Harzen beobachtet worden. Freilich hielten sie Bouillon la Grange,[7]) der sie 1806 im Perubalsam auffand, für Benzoësäure und erst Dumesnil[8]) zeigte, daß die aus dem „Zimtöle abgelagerte kristallisierbare Säure“ von der Benzoësäure verschieden ist,[10]) aber dies erscheint erklärlich, denn am Anfange des XIX. Jahrhunderts war bei phytochemischen Untersuchungen, wie A. W. Hofmann[11]) treffend bemerkt, „alles, was kristallisierte und sich mit Basen verband, Benzoësäure“. Übrigens erkannte bereits Bonastre, daß einige Balsame eine Säure enthalten, die mit Benzoësäure nicht identisch ist.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die Untersuchung von Harzen und Harzprodukten fortdauernd fördernd die Entwicklung der organischen Chemie begleitet und oftmals wichtige Fortschritte derselben inauguriert hat.

---

1) Vgl. weiter hinten.

2) Ann. d. Chem. 3 (1832), S. 249.

3) Er will das Radikal der Benzoësäure Proin (von πρωί = Tagesanfang) oder Orthrin (von ὄρθρος = Morgendämmerung) genannt wissen.

4) Ann. d. Chem. 113, S. 293.

5) Lehrbuch 2, S. 507.

6) Tschirch u. Lüdy, Studien über die Siambenzoë, Arch. de Pharm. 1893, S. 461.

7) Crells Annalen 1799, S. 323; Ann. de chim. 26, p. 203.

8) Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 12 (1806), S. 22. J. C. Lehmann teilt bereits 1709 mit (Dissertatio de balsamo peruviano), daß er bei der Zerlegung des Perubalsams „Blumen“ erhalten, die den flor. benzoës ähnlich seien (nach Kopp).

9) Almanach für Scheidekünstler 1819, S. 272, und Schweiggers Journ. 20.

10) Dumas u. Peligot nannten sie Zimmtsäure.

11) Ann. d. Chem. 53 (1845), S. 289.

Von geringem Einflusse auf die Entwicklung der Chemie der Harze war das Studium der ätherischen Öle,[1]) bei dem man ja vielfach Harzen begegnet. Die Trennung des Harzes vom Terpentinöl durch Destillation war schon im 8. Jahrhundert dem Marcus Graecus[2]) bekannt. In Ryffs Destillierbuch[3]) ist von der Abscheidung des Öles aus Myrrha, Styrax, Sagapen, Opopanax, Ammoniacum, Benzoë, Ladanum, Galbanum, Terpentin, Mastix, Sandarac und Guajac die Rede. Der Harze ist dabei nur nebenher gedacht. Eine eigene Theorie hatte sich Boerhave in seinen Elementen[4]) zurechtgemacht. Er meint, daß die flüchtigen Öle aus zwei Elementen bestehen, einem harzigen groben in Wasser unlöslichen, der mater, und einem sehr subtilen, ätherischen, dem spiritus rector. Die mater ist bei allen Ölen dieselbe und ist geruchlos, der Geruch kommt dem spiritus rector zu. Die schon damals bekannte Verharzung der Öle schrieb man einem Entweichen des spiritus rector zu. Bindheim[5]) glaubte, daß die Farbe der ätherischen Öle von einem mehr oder weniger großen Gehalte an Harz herrühre, die dunkelfarbigen also harzreicher sind.[6])

---

[1]) Bez. der geschichtlichen Entwicklung unserer Kenntnisse der ätherischen Öle ist zu vergleichen: Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle. Berlin 1899.

[2]) Liber ignium ad comburendos hostes.

[3]) New gross Destillirbuch etc. Frankfurt a. M. 1556.

[4]) Elementa chemiae etc. Lugduni Batavorum 1732.

[5]) Crells Annalen 1788, 2, S. 219 u. 488.

[6]) Bis in das alte Ägypten führen die Anfänge der Destillierkunst zurück, in das Land, das ja auch die Wiege der Chemie ist. Wollen doch einige sogar den Namen Chemie von dem alten Namen Ägyptens, Kemi, herleiten. Jene Anfänge sind aber in mystisches Dunkel gehüllt. Sicherer bekannt ist, daß schon im 6. Jahrhundert Kampfer in Asien destilliert wurde. Und schon bei Beginn der christlichen Zeitrechnung wurde in Japan Menthol (Hakuka) dargestellt. Im 9. Jahrhundert finden wir in Ceylon Kampfer und Sandelöl zum Balsamieren in Anwendung und im 11. Jahrhundert wurde von den Arabern in Südspanien nicht nur Alkohol, der ja noch heute seinen arabischen Namen trägt, sondern auch Rosenwasser destilliert. Die arzneiliche Anwendung der aque destillatae aber, der Vorläufer der ätherischen Öle selbst, ging von Arnoldus Villanovanus und Raimundus Lullus aus, die beide um 1300 lebten. Ende des 15. Jahrhunderts finden wir schon weit über 100 destillierte Wässer in den Apotheken. Das „Idol dieser Quacksalberei“ ist jedoch verkörpert in dem „Buch der rechten Kunst zu destillieren“ von Hieronymus Brunschwygk, das 1500 erschien und zahlreiche Auflagen erlebte. Es war für damalige Zeit sogar recht hübsch illustriert.

Die Anfänge der jetzt so außerordentlich blühenden Ölindustrie Südfrankreichs reichen bis in das 15. Jahrhundert zurück, wo in der Provence schon Spiköl destilliert und sogar exportiert wurde.

Gerade die Harze sind ein vorzügliches Beispiel, wenn man die Entwicklung, die die phytochemischen Untersuchungen genommen haben, darstellen will.

In alter Zeit war es nur die Behandlung mit dem Feuer, die bei der „Zerlegung der Vegetabilien" in Betracht gezogen wurde: die Methode der trockenen Destillation. Die zu untersuchenden Körper wurden in eine Retorte geworfen, sowohl mit wie ohne Wasserzusatz erhitzt und die Produkte, die sich in der Vorlage und im Retortenhalse fanden, beschrieben. Wir können jene alte Zeit der Phytochemie daher geradezu das „Zeitalter der pyrochemischen Untersuchungen" nennen. Wenn wir jetzt auf Grund der im Laufe dieses Jahrhunderts gesammelten Erfahrungen, die uns lehrten, daß diese Methode zu sehr tiefgreifenden Zersetzungen führt, jene Untersuchungen aus dem 16. und 17. Jahrhundert betrachten, müssen wir uns nur über eines wundern: daß mit jener Methode überhaupt Resultate erzielt wurden. Ja es ist als eine besonders günstige Fügung des Glückes zu betrachten, daß gerade die beiden Harze den Chemikern jener

---

Valerius Cordus hat dann in der Salomonisapotheke in Leipzig um die Mitte des 16. Jahrhunderts zahlreiche ätherische Öle destilliert. Er war wohl der erste in Deutschland, der relativ reine Öle in der Hand hatte. Er war es auch, der fette (olea terrestria) und ätherische, warme, geistige (aerea) Öle auseinanderhielt, die Kristallisierbarkeit mehrerer ätherischer Öle (Anis, Fenchel) beobachtete, und sogar schon Angaben über die Ausbeute machte (Nelken, Zimmt), also der Vater der wissenschaftlichen Erkenntnis der Natur der Öle wurde. Damals belegte man mit dem Namen Öl noch mannigfache andere „ölige" Substanzen, zerflossene Potasche, Antimontrichlorid, Eisenchlorid (Oleum martis per deliquium), doch figurieren in einer Leipziger Taxe von 1689 bereits über 40 wirkliche ätherische Öle.

Die gelegentlichen Beobachtungen des Camerarius, dem schon 1588 die blauen Öle der Kamillen bekannt waren, des Kaspar Neumann, der 1719 Thymol (er hielt es für Kampfer) im Ol. thymi fand, des Gaubius, der schon 1771 Menthol im Pfefferminzöl beobachtete, des Walther, der 1755 das Apiol entdeckte, waren ebenso wie die Beobachtungen des großen Cordus, doch nur der Morgenröte vergleichbar, die dem erst in unserem Jahrhundert anbrechenden Tage voranging. 1818 bereits ermittelte Houton Labillardière die Zusammensetzung des Terpentinöles annähernd richtig. Dann kamen die genialen Arbeiten Liebigs und Wöhlers über das Bittermandelöl (1837) und die Aufdeckung der Zusammensetzung des Gaultheriaöls (1842) durch Cahours. In neuerer Zeit haben namentlich Wallach, Beckmann, A. v. Bayer, Thiemann, Semmler, Poleck, Flückiger und nicht zum geringsten Teil die Chemiker der Schimmel'schen Fabrik, deren Leiter wissenschaftliche Arbeiten anderer stets in liberalster Weise unterstützen, die Zusammensetzung der ätherischen Öle aufgeklärt, besonders Bertram, Walbaum, Gildemeister, Power u. a. Letztere haben nicht nur zahllose neue Körper, Alkohole, Kohlenwasserstoffe und Ester daraus isoliert, sondern auch deren Reindarstellung gelehrt und sie in die Praxis der Parfümeriefabrikation und die Medizin eingeführt.

fernen Zeit in die Hände kamen, bei denen die trockene Destillation zu einem Ziele, zu greifbaren Körpern führt: Der Bernstein und die Benzoë. Denn es gibt zahllose andere Harze, die bei der trockenen Destillation nichts als schmierige Teere und Teeröle liefern und keinerlei wohl charakterisierbare Substanzen.

Immerhin hatte man sich doch auch auf die pyrogene Zersetzung einen Vers gemacht. Im Destillat unterschied man Wasser, Spiritus (= Schwefel),[1] Öl (= Quecksilber.) Unter „Spiritus“ verstand man also wohl Essigsäure, Aceton, Methylalkohol, unter Öl den Teer. Der Rückstand in der Retorte wurde verascht und dann ausgelaugt. In Lösung ging „Salz“, zurückblieb „Erde“. So hatte man denn die 5 „Elemente“ erhalten.

II.

Periode der qualitativen Untersuchungen. 18. Jahrhundert.

Der erste, der die „Zerlegung durch das Feuer“ bekämpfte, war wohl Rob. Boyle,[2] der gegen dieselbe einwendete, daß die Produkte der trockenen Destillation keine Elemente seien und nicht mit den Bestandteilen der Ausgangsmateriales übereinstimmten. Und bereits 1868 schlug de Clos vor, Abkochungen zu machen und diese z. B. durch Eisenvitriol und Bleizucker zu prüfen oder die Säfte zu klären, abzudampfen und zur Kristallisation zu stellen (Methode von Angelus Sala), um „sals essentiels“ zu erhalten. Auch in Dodarts Programm figuriert die Extraktion. Aber sowohl er wie de Clos meinen noch immer, daß, wolle man die Pflanze von Grund aus kennen lernen, man zum Feuer greifen müsse. So steht denn in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts die „Zerlegung durch das Feuer“ noch in hoher Blüte und es werden von den siebziger Jahren an durch Dodart, de Clos, Borel, Bondelin u. a. innerhalb 25—30 Jahren etwa 1400 Pflanzen pyrochemisch analysiert. Sie lieferten alle ungefähr dasselbe.

Das Unpassende der Methode der „Zerlegung durch das Feuer“, wenn es sich um Vegetabilien handelt, hat dann wieder Lémery,

[1]) Doch sprach sich Joh. I. Schroeder in seiner Pharmakopoea medico-chymica, Ulm 1641, dagegen aus, daß man Spiritus mit Schwefel und Öl mit Quecksilber identifiziere.

[2]) Chymista scepticus 1661.

dem wir ein vorzügliches Lehrbuch der Chemie[1]) verdanken, von neuem betont. Er legte 1719 der Pariser Akademie eine Abhandlung vor, die den Titel trug: „Physikalische Beobachtungen über die geringe Nutzbarkeit und die Fehler der gewöhnlichen chemischen Zerlegung der Pflanzen und Tiere"[2]) und erweiterte und vervollständigte die dort gemachten Mitteilungen später noch.[3]) Er erklärt die trockene Destillation für unnütz, da er beobachtet habe, daß alle Vegetabilien die gleichen Produkte lieferten. Er hält es für in erster Linie wichtig, die Teile der Vegetabilien gesondert zu betrachten (z. B. den salinischen Bestandteil gesondert vom fetten usw.) und erachtet es daher für nötig, die einzelnen Teile zunächst mittelst Lösungsmitteln unverändert auszuziehen. Er begegnete damit einem Gedanken, den Homberg[4]) zuerst 1692 und dann in einer Arbeit ausgesprochen hatte, die 1701 in der Pariser Akademie gelesen wurde: „Bemerkungen über die Zergliederung der Pflanzen". Er bemerkt darin, daß man seither die chemische Zergliederung vegetabilischer Körper behufs Ermittelung ihrer „Mischung" nur durchs Feuer vorgenommen und nur darin einen Unterschied gemacht habe, daß die einen die Substanz vorher in Gärung übergehen lassen, die anderen nicht. Die Bestandteile, die man auf die eine oder andere Weise erhält, bestehen immer, sagt er, in einem Anteile Salz, Öl, Wasser und Erde. Man habe allen Grund daran zu zweifeln, ob dies die wahren Bestandteile wären, aus welchen der Körper vor der Zerlegung bestand. Denn mische man die Zerlegungsprodukte, so erhalte man niemals wieder den ursprünglichen Körper. Auch habe er beobachtet, daß zwei Pflanzen, von denen die eine ein Küchengewächs, die andere eine Giftpflanze, sei,[5]) die gleichen Produkte geben. Das Feuer sei also zur Zerlegung der Vegetabilien am wenigsten geeignet. Bereits hatte aber (seit 1649) Boulduc diese Erkenntnis sich zu Nutze gemacht und nach neuen Methoden gesucht. Er extrahierte (z. B. bei seiner „Zergliederung

---

[1]) Cours de chymie. Nouv. Ed. par Baron 1757 (1. Aufl. 1675), darin schon manche interessante Angabe über die Harze.

[2]) Abhandl. der Pariser Akademie 1719. Ref. in Crells Neuem chem. Archiv 1784. S. 13. Lémery bediente sich der Zerlegung durch Feuer nur um die Veränderungen zu studieren, denen die Produkte der Pyroanalyse ihre Entstehung verdanken.

[3]) Z. B. Mémoire de l'académie. 1720. Vgl. auch seinen oben zitierten Cours de chimie, Paris 1675, der die Grundzüge einer Phytochemie enthält. Er unterscheidet die Harze gut vom Gummi, betrachtet aber den Bernstein noch als ein Mineral.

[4]) Abhandl. d. Paris. Akad. 1701. Ref. in Crells chem. Archiv II. S. 254.

[5]) Es handelte sich um Kohl und Tollkirsche.

der Koloquinten")[1]) mit Wasser und Weingeist, benutzte auch Essig und Weinsteinsalz als Extraktionsmittel und bestimmte die Extraktmenge quantitativ, er preßte bei seiner Analyse der Gratiola[2]) den Saft der grünen Pflanze aus und extrahierte das Harz mit Weingeist und benutzte auch schon 1700 bei seiner „Zerlegung der Ipecacuanha"[3]) an Stelle der Destillation aus der Retorte, die er als „nicht schicklich" erkannte, das Ausziehen mit verschiedenen „schicklichen Auflösungsmitteln". Stets wog er die Extraktmengen. In seiner Arbeit „über die Natur des Gummigutt und dessen verschiedene Zergliederungen"[4]) berichtet er über Versuche mit Kalk zu destillieren (er erhielt hierbei keine „flores"). Er löste das Gutti erst in Alkohol und den Rückstand in Weinsteinsalz (d. i. Kalikarbonat). Aber noch 1754 macht Linné Front gegen die „Pyroanalyse", wie Rosenthaler vorgeschlagen hat die „Zerlegung durch Feuer" zu nennen.

Daß die neuen Methoden der Extraktion, die nur langsame Fortschritte machten und noch in Boerhaves Elementa chemiae (1732) sehr unvollkommen dargestellt wurden, besonders für die Untersuchung der Drogen einen Fortschritt bedeuteten, zeigen die zahlreichen Analysen von Vegetabilien und auch von Harzen aus der Mitte des 18. Jahrhunderts. Schon damals war den Forschern die Scheidung der Gummiharze in Gummi, Harz und ätherisches Öl gelungen,[5]) so z. B. J. F. Cartheuser[6]) und besonders in Caspar Neumanns wertvoller, bis tief in unser Jahrhundert maßgebend gebliebener Chymia medica,[7])

[1]) Abhandl. der Paris. Akad. 1701. Ref. in Crells chem. Archiv 1783.

[2]) Abhandl. der Paris. Akad. 1701. Ref. in Crells chem. Archiv 1783.

[3]) Abhandl. der Paris. Akad. 1700. Ref. in Crells chem. Archiv 1783.

[4]) Abhandl. der Paris. Akad. 1701. Ref. in Crells chem. Archiv 1783.

[5]) Die Harze und Öle, Kampfer und Fette begreift J. Juncker im Conspectus chemiae theoretico-practicae, Halae 1730, gemeinsam unter den „brennbaren" Körpern.

[6]) Elementa chemiae-medicae dogmatico experimentalis, Halae 1736. und die Fundamenta materiae medicae. Frankfurt 1767.

[7]) Chymiae medicae dogmatico-experimentalis Tom. X oder gründliche und mit Experimenten erwiesene medizinische Chymie. Herausgegeben von Dr. Chr. H. Kessel. Züllichau 1749—55. (Besonders der II. Teil.) In R. A. Vogels Medizin. Bibliothek I. 776, findet sich eine Kritik, die ausführt, daß nicht alles in der Ausgabe Kessels von Neumann herrühren könne. Auch die Ausgabe von J. Chr. Zimmermann, Schneeberg 1740 scheint nicht ganz authentisch. Die Chymia medica ist eben leider erst nach Neumanns Tode herausgegeben worden, offenbar nach dessen Collegien. Vgl. ferner Neumanns Chym. Untersuchungen der meisten zum Pflanzenreiche gehörigen Materien. Züllichau 1751—52. Neumanns Schriften finden sich aufgeführt in der Kesselschen Ausgabe der Chymia medica.

sowie in St. F. Geoffroys Schriften[1]) findet sich manche gute Harzanalyse.[2]) So gibt, um nur einige Beispiele aus damaliger Zeit anzuführen, Neumann beim Stocklack ganz richtig an, daß er „ein besonders harziges Wachs" sei, bei dem ein Pfund: 1 Unze 6 Drachmen Mucilaginoeses, durch Wasser Ausziehbares, 14 Unzen Harz und als Rückstand ein unauflösliches terrestrisches Wesen gibt und Cartheuser berichtet 1767 über das Galbanum:[3]) „Partes gummosas et resinosas, essentiali oleo aethereo praegnantes, in mixtione fovet, ita tamen, ut resinosae copiosius, quam gummeae, adsint. Oleum essentiale, cuius circiter drachmae sex in una galbani libra haerent, destillatione humida expellitur, et miscela sua utramque substantiam fixam praecipue activam efficit: Hinc quo recentius hoc concretum est, eo maioribus etiam viribus instructum reperitur et vice versa. Notatu quoque dignum est, galbanum per se, igne aperto leniori ex retorta destillatum, in principio singulare quoddam oleum coeruleum aut violaceum, aethereo essentiali adhuc satis natura analogum, reddere, eidemque tandem, igne nimirum aucto, copiosum empyreumaticum, ex violenta substantiae fixae gummeoresinosae destructione resultans succedere. Laudatum oleum coeruleum magnarum virium est, colorem tamen non adeo diu retinet, sed intra aliquot dies, praesertim si vitrum solummodo obiter clausum fuerit, purpureum evadit. Solutio aquosa prima, quae turbida deprehenditur, colore pallide flavescente et grato odore balsamico, similique sapore gaudet. Extractum spissatum, cuius pondus, adsumta uncia galbani dimidia, duos circiter scrupulos aquat, flavo-subfuscum est, odoris debilis, saporis resinosi. Tinctura spirituosa prima sese colore saturate aureo commendat, et acri, grate balsamico et subamaricante sapore pollet, balsamico autem odore infuso aquoso, quod plures partes oleosas, quibus maior fragrantia unice tribuenda, continere videtur, non nihil cedit. Massa post evaporationem relicta, subfusci coloris est, parum amplius olet et debilem duntaxat saporem resinoso-balsamicum, acredine prorsus spoliatum, lingue imprimit. Uncia galbani dimidia mihi ferme drachmas tres huius extracti resinosi suppeditavit."

Die „Blauöle" der Umbelliferenharze waren also bereits in der Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt. Die Blauöle der Labiaten, z. B.

[1]) In den Mém. de l'acad. à Paris aus der Mitte des 18. Jahrhunderts und seinem Tractatus de materia medica.

[2]) In Neumanns Chymia z. B. solche des Storax, Elemi, Weihrauch, Mastix, Galbanum, Myrrha.

[3]) Fundamenta materiae medicae. Frankofurti ad Viadrum 1767, II, p. 252.

der Salbei, noch früher[1]) und noch früher die der Compositen.[2]) Ja Caspar Neumann hatte bereits ganz richtig das „Verharzen" der ätherischen Öle und Balsame erkannt. Er bemerkt: „Die ätherischen Öle verwandeln sich durch Digestion in der Hitze in Balsame und endlich in brüchige Harze. Destilliert man sie in diesem Zustande, so liefern sie, wie die meisten natürlichen Harze, eine Portion flüssiges Öl."

Neumann, dessen prächtige Chymia medica große kritische Schärfe und Selbständigkeit des Denkens verrät und noch heut eine anregende Lektüre bildet, unterschied bei der Analyse ein oleum expressum, ein Ol. destillatum essentiale, ein sal essentiale, einen succus (welcher oft von partibus mucilaginosis, oft resinosis, oft gummosis, oft auch von salinis und oleosis zugleich mit partizipiert), eine resina, ein extractum gummosum. Als Urbestandteile der Vegetabilien betrachtete er erdige, wässrige, salzige, ölige Körper, durch deren Vereinigung Körper wie z. B. die Harze entstehen.

Die Methode der Wasserextraktion wurde dann auch durch den Grafen de la Garaye[3]) angewendet. Seine sel essentiels sind aber nur nicht weiter zerlegte Extrakte (in unserem Sinne). Überall findet er Salz, Harz und Öl.

Besonders sind es in jener Zeit die Pharmakologen, die sich den Untersuchungen der Harze und verwandter Substanzen widmen, und so finden wir denn außer in den oben genannten Schriften auch bei J. R. Spielmann,[4]) Geoffroy,[5]) F. Hoffmann,[6]) Valentini,[7]) P. Hermann,[8]) Pomet,[9]) Lewis,[10]) J. A. Murray[11]) u. a. manche interessante Angabe, manche Harzanalyse, manche Ansicht über die Natur der Harze. Fr. Hoffmann glaubte z. B., da einige Mineral-

---

[1]) Vgl. z. B. Joh. Jac. Kirsten, Phys. med Abhandl. der Akad. der Naturf. 1737—39. Acta physico-medica academiae Natur. curiosor. V. Norimb. 1740. p. 538. Ref. in Crells Neuem chem. Arch. III, S. 295.

[2]) Vgl. oben S. 70 Anm.

[3]) Chimie hydraulique pour extraire les sels essentiels des végétaux etc. 1746.

[4]) Institutiones materiae medicae, Argentorat. 1774, und Anleitung zur Kenntnis der Arzneimittel. Straßburg 1775.

[5]) Tractatus de materia medica.

[6]) Observat. physic. chym. select. libri III, Halae 1722. und Opera omnia physico-medica, Genevae 1740.

[7]) Natur- und Materialienkammer.

[8]) Cynos. Mat. med.

[9]) In dem aufrichtigen Materialisten und Spezereyhändler.

[10]) Materia medica oder Beschreibung der einfachen Arzneimittel. 2. Zürich 1771.

[11]) Apparatus medicaminum. Göttingen 1776—92.

säuren die ätherischen Öle in harzartige Körper überzuführen vermögen, die Harze seien zusammengesetzt aus Säure und ätherischem Öl, und auch Bergmann meinte, der Bernstein bestehe aus Bernsteinsäure und verbrennlichem Bernsteinöl.

Doch seien an dieser Stelle noch einige spezielle Harzanalysen erwähnt. So Joh. E. Baers[1]) Untersuchungen einiger Gummiharze (Opopanax, Olibanum, Galbanum), Jacquins Dissertatio de Agarico off. (Vindob. 1778) Schallers Dissertatio de Jalappa (1761), Nicolais Dissertatio de balsamo de Mecca (Vitembergae 1726), J. Lehmanns Dissertatio de balsamo peruviano (Halle 1703), Brückmanns Dissertatio de Avellana mexicana (Helmstad 1721), Clemens Dissertatio de balsamo evangelico samaritano (Erfurt 1723), Gaupps Dissertatio de cambog. gutt. (Tübing. 1777), Punds Dissertatio de asa foetid. (Lips. 1778), Joh. Browns „Versuche über das Harz der Cascarillrinde",[2]) in denen sich bereits quantitative Angaben der Bestandteile finden, ferner Hagströms „Versuche mit dem Balsam, welcher sich in den Knospen der Balsampappel (Pop. balsamifera) findet"[3]) und Tilebeins „Versuche mit dem Mistelharze".[4]) Letzterer benutzte bereits den Weingeist, die Alkalien und die Mineralsäuren als Lösungs- bez. Trennungsmittel. Zu jener älteren Zeit gehört auch die noch ganz von Stahlschem Geiste durchdrungene „chemische Untersuchung des stinkenden Asands" von Joh. Bart. Trommsdorff,[6]) deren Resultate ich hier aufführen will, da sich unter den entfernteren Bestandteilen des Asands noch das Phlogiston befindet.

Nähere Bestandteile des Asands:	Entferntere Bestandteile des Asands:
Ätherisches Öl,	
Gummigtes Extrakt	Bernsteinsaurer Kalk,
	Zuckersaurer Kalk,
	Zuckersäure,
	Phlogiston,
Harz	Zuckersäure,
	Phosphorsäure,
	Phlogiston.

Zufälliger Bestandteil: Holzfasern.

[1]) Experimenta chemica cum gummi resinis nonnullis instituta. Dissertatio. Erlangae 1788.

[2]) Philos. Transact. 1722. Ref. in Crells Archiv II. 1783. S. 174.

[3]) Abhandl. der königl. schwed. Akad. 36, S. 344. Ref. in Crells neuesten Entdeckungen der Chemie III, 1781, S. 171.

[4]) Crells neueste Entdeckungen der Chemie VII. 1782, S. 58.

[5]) Trommsdorffs Journ. d. Pharm. I. 2 (1794), S. 137. Bereits am 2. Jan. 1788 in der kurmaynzischen Akademie der Wissenschaften gelesen. Die Lavoisiersche Verbrennungstheorie stand etwa um das Jahr 1785 in ihren Grundzügen fest.

„Entferntere Bestandteile" nannte man jene Substanzen, die bei der Behandlung der zu untersuchenden Körper mit Reagentien, z. B. mit Mineralsäuren (wie HNO_3) entstanden. Die Hauptquellen jener Zeit, die wir das „Zeitalter der qualitativen Untersuchungen" in der Phytochemie nennen können, bleiben aber Neumann und Cartheuser, wenigstens für die Harze. Um zu erfahren, wie es mit unseren Kenntnissen über die Harze in den neunziger Jahren des 18. Jahrhunderts stand, brauchen wir nur Chaptal oder Fourcroy aufzuschlagen. So finden wir z. B. in Chaptals Elemens,[1]) die zur Zeit der großen Revolution erschienen, eine kurze Zusammenstellung der allgemeinen Ergebnisse. Derselbe unterscheidet bereits die echten Harze (Résines) von den benzoësäurehaltigen Balsamen (Baumes: Benzoë, Tolu- und Perubalsam, Styrax), den gommes-résines und dem gomme-élastique. Die Abtrennung der „Balsame" in diesem Sinne, die noch jetzt in Frankreich und Amerika üblich ist, rührt übrigens von Bucquet und Fourcroy her.[2]) Aber auch die deutschen Lehrbücher aus jener Zeit geben uns ein gutes Bild des Standes unseres Wissenszweiges, so das Grens,[3]) Wieglebs,[4]) Göttlings,[5]) Hermbstädts,[6]) Hagens,[7]) Trommsdorffs[8]) (sämtlich Apotheker).

---

[1]) Elemens de chimye Paris. l'an troisième de la république (1795).

[2]) Vgl. Fourcroy, Philosophie chimique, Ed. I, Paris 1792, sowie besonders das Système des connaissances chimiques et de leurs applications aux phénomènes de la nature. Paris 1801 (an IX). Fourcroy sagt in diesem für die Phytochemie sehr wichtigen Werke Tome VIII, p. 43: Bucquet est le premier chimiste, qui ait distingué, en 1784, les baumes natures d'avec les résines et les gommes-résines. en regardant comme tels les sucs résineux toujours unis à un acide qui est constamment l'acide benzoique" und in der Philosophie chimique, Ed. III (1806, p. 322: „le baume est une résine unie à l'acide benzoique".

[3]) System. Handb. der ges. Chemie. Halle 1787—1790.

[4]) Handb. der allgem. Chem. 1. Aufl. 1781. 3. Aufl. 1796.

[5]) Handb. der theoret. und prakt. Chemie. Jena 1798—1800.

[6]) System. Grundriss der allgem. Experimentalchemie Berlin 1791, und Grundriss der theoret. und experiment. Pharmazie, Berlin 1792.

[7]) Grundriss der Experimentalchemie. Königsberg 1786.

[8]) System. Handb. der ges. Chemie, Erfurt 1801, und Die Apothekerkunst, allgem. pharmaz.-chem. Wörterbuch, Erfurt 1805.

III.

Periode der quantitativen Untersuchungen.

Erster Abschnitt.

Von Hermbstädt (1795) bis Unverdorben (1825).

Viel ist bei diesen früheren Untersuchungen nicht herausgekommen. Nur ein Mann erzielte glänzende Ergebnisse, allerdings nicht auf dem Gebiete der Harzuntersuchungen. C. W. Scheele, der seiner Zeit vielfach vorauseilte, hat zwar nichts über Pflanzenanalyse veröffentlicht, keine „Anleitung“, keinen „Gang“. Aber seine Methoden, die er in ausgezeichneter Weise den Objekten anzupassen wußte, wurden vorbildlich. Mit ihnen gelang ihm z. B. die schwierige Trennung der Zitronensäure von der Apfelsäure (1785). Mit Harzsubstanzen hat er sich nicht beschäftigt. Nur die Darstellung der Benzoësäure nach der Kalkmethode verdanken wir ihm. Aber trotzdem ist sein Einfluß auch auf die Entwicklung des hier behandelten Zweiges der Phytochemie unverkennbar. Mit ihm beginnt eine neue Zeit. Er und Lavoisier wurden die treibenden Geister.

Wiederum um die Jahrhundertswende, in jener Zeit, in der die großen neuen Theorien Lavoisiers die Geister bewegten (1795, also ein Jahr nach Lavoisiers Tode), erschien eine sehr interessante Arbeit von Hermbstädt: „Kurze Anleitung zur chemischen Zergliederung der Vegetabilien“,[1]) die nicht nur die Phytochemie überhaupt, sondern auch wieder die Harzanalyse im speziellen wesentlich förderte.

Hermbstädt, der gleichfalls von dem Grundsatze ausging, daß „jede Zergliederung eines Pflanzenkörpers auf dem trockenen Wege, nämlich durch unmittelbare Einwirkung einer gewaltsamen Wärme als gänzlich unnütz und unzureichend, zur Erkenntnis der wahren Grundmischung des zerlegten Stoffes sei, stellte als erste Forderung auf, daß die bei der Zerlegung angewandte Temperatur die des siedenden Wassers nicht übersteigen dürfe. Als Ziel der pharmako-

[1]) Berlin. Jahrb. der Pharmacie 1795 S. 105, 1796 S. 146, 1797 S. 97, 1799 S. 1 auch gesondert erschienen bei Oehmicke, Berlin 1807. Vgl. auch: Des substances végétales d'après des principes physico-chimiques de Hermbstädt traduit de l'allemand par Desertine. Wir verdanken Hermbstädt auch eine Anleitung zur praktisch-ökonomischen Fabrikation des Zuckers aus den Runkelrüben. Berlin 1811.

chemischen Analyse bezeichnet er: die bildenden Prinzipien zu erforschen, die Ursachen von ihren medizinischen Kräften zu finden, die wirksame Substanz oder den Komplex wirksamer Substanzen darzustellen. Der wichtigste Abschnitt ist überschrieben: „Von den nächsten Bestandteilen der Vegetabilien“. Er unterscheidet folgende „Prinzipien“: Gummistoff, Schleimstoff, Harzstoff (principium resinosum), Seifenstoff, Zuckerstoff, Eiweißstoff,[1]) Ölstoff, Fettstoff, Kampferstoff, Wachsstoff, Federstoff (pr. elasticum, von ihm zuerst „Kautschukstoff“ genannt), zusammenziehender Stoff (pr. adstringens), Farbstoff, Ätzstoff (pr. acre) betäubender Stoff, Bitterstoff. „Der reine Harzstoff ist in allen Harzen derselbe, nur die fremdartigen, damit verbundenen Bestandteile machen den Unterschied der verschiedenen Harze aus“, sagt er. Er unterscheidet ferner die Pflanzensäuren (Weinstein-, Äpfel-, Zitronen-, Klee-, Benzoësäure und fügt auch die Milchzuckersäure hinzu), sowie die wesentlichen Sauersalze (Weinstein, Kleesalz), die Neutralsalze (z. B. schwefelsaures Pflanzenalkali), die Mittelsalze (z. B. weinsteinsaurer Kalk) u. a. In der „Vorläufigen Prüfung der Vegetabilien auf die darin vorhandenen Bestandteile“ (1796) führt er folgende Reagentien und Lösungs- bez. Trennungsmittel auf: Wasserfreien Alkohol, wasser- und weingeistfreien Schwefeläther, dest. Wasser, konz. Essigsäure, rektifiziertes Petrol, ätzenden Salmiakgeist, Salpetersäure, konz. Schwefelsäure, Lösungen von essigsaurer Schwererde, salzsaurem Kalk, salzsaurem Eisen, schwefelsaurem Silber, ätzendem Gewächsalkali, essigsaurem Blei, kohlensaurem Gewächsalkali. Auch Lakmuspapier verwendet er bereits. Es sind dies also ungefähr dieselben Substanzen, deren wir uns auch noch heute bei pharmakochemischen Untersuchungen bedienen. Die „Prüfung auf den Harzstoff“ erfolgt durch Übergießen mit Schwefeläther und halbstündiges Stehenlassen, „wenn während dieser Zeit der obenstehende Äther sich nicht gefärbt hat, so ist dies ein sicheres Zeichen, daß kein Harz vorhanden“. In dem von der qualitativen Trennung handelnden Abschnitte: „Die Verfahrungsart bei der wirklichen, chemischen Zergliederung vegetabilischer Körper“ befindet sich auch ein Kapitel (§ 28), das die „Scheidung des Harzstoffes aus den Vegetabilien“ behandelt. Man zieht mit Alkohol aus, beides: Seifenstoff (bei Arzneikörpern der wichtigste) und Harzstoff werden extrahiert, man trennt sie mit Äther, der den Seifenstoff ungelöst läßt. Er glaubt nicht, „daß man den Vitrioläther bei solchen

[1]) Der Name Eiweiß rührt von Fourcroy her. (Système des connaissances chimiques 1801. T. VIII, p. 83: „il est évident, qu'elle méritera et devra porter le nom d'albumine, tiré du mot albumen, blanc d'oeuf“.)

Zergliederungen jemals wird entbehren können“. Damit hat Hermbstädt bis auf den heutigen Tag Recht behalten. Und jeder Phytochemiker wird auch heute noch seinen Worten beistimmen, mit denen er seine wichtige Abhandlung schließt: „Genauigkeit bey den Versuchen, Beharrlichkeit in der Verfolgung derselben, Reinlichkeit in der Wahl der Gefäße und Reagentien und Unverdrossenheit einen und ebendenselben Versuch mehrmals zu wiederholen, müssen stets als die vorzüglichsten Triebfedern angesehen werden, die den Experimentator leiten; ohne jene Eigenschaften darf man keine genauen Resultate erwarten, durch sie wird man mit den wichtigsten Resultaten belohnt.“ Hermbstädt ist auch der Entdecker der Lichtempfindlichkeit der Harze, die praktisch jetzt so viel verwertet wird, denn er bemerkt, daß ätherische Lösungen aller Harze sich am Lichte bräunen. Man könne, meint er, dies geradezu zur Erkennung der Harze benutzen.

Die Hermbstädtsche „Anleitung“, deren Grundsätze vielfach diskutiert wurden,[1]) eröffnet neben Scheeles Untersuchungen das Zeitalter der quantitativen Untersuchungen in der Phytochemie, das den dritten Abschnitt einer Geschichte der Phytochemie bilden kann, an deren Anfang das schon mehrfach erwähnte wichtige Werk Fourcroys Système des connaissances steht,[2]) das einen bemerkenswerten phytochemischen Teil besitzt.

Nunmehr beginnt eine phytochemisch und besonders pharmakochemisch sehr fruchtbare Zeit. Die Untersuchungen bezwecken die Ermittlung der „wahren Mischungsbestandteile“ und ihre relativen Mengenverhältnisse (quantitativ bestimmt). Während im 18. Jahrhundert Harzanalysen nur vereinzelt auftauchen, macht man sich nunmehr allenthalben daran, diese interessanten Produkte nach den neugewonnenen Gesichtspunkten und mit den neuen Hilfsmitteln zu untersuchen. Besonders Vauquelin,[3]) Gay-Lussac und Thénard,[4]) Pelletier,[5])

---

[1]) Vgl. z. B. Vauquelin et Deyeux. Journ. de Pharm. I, 1797, p. 46, und Bemerkungen über den gegenwärtigen Zustand der Pflanzenanalyse, Scher. Journ. II, 1799, und Trommsdorffs Journ. der Pharm. 6.

[2]) Fourcroy unterscheidet 20 „matières immédiats des végétaux“.

[3]) Ex. chim. d'une substance trouvée dans le baume de la Mecque. Ann. de chim. 69 (1809), p. 220. Rapp. sur une résine. Mém. du Mus. d'hist. nat. X (1823), p. 307. Vgl. auch in Fourcroy: Système des connaissances chimiques. 1801.

[4]) Recherches physico-chimiques, Paris 1811, und Neues Verfahren vegetabilische und tierische Körper chemisch zu zerlegen. Gilberts Ann. VII, S. 401. Terpentin: Gilberts Ann. 1811.

[5]) De l'Opopanax: Ann. de chim. 79 (1811), p. 90. De quelque gommes résines (Bdellium, Myrrha): Ann. de chim. 80 (1811), p. 38 und Schweiggers Journ. 5, S. 250. Sagapen: Bull. de pharm. III (1811), p. 480. Asa foetida: ebenda p. 556.

Bucholz,[1]) J. B. Trommsdorff,[2]) Bouillon-Lagrange,[3]) Suerssen,[4]) Landet,[5]) John,[6]) Brandes,[7]) Calmeyer,[8]) Buchner,[9]) Lichtenstein,[10]) Schaub,[11]) Thiemann,[12]) Schönberg,[13])

Opopanax, Bdellium und Myrrha: ebenda IV (1812), p. 49. Galbanum ebenda p. 97. Exam. chimique de quelques subst. colorantes de nature résineux. Bull. de pharm. 6 (1818), p. 432. Note relat. à la mat. partic. prod. dans la distillat. du Succin. Journ. de pharm. III (1817), p. 493. Note sur la cristallisation de la résine de Copahu. Journ. de pharm. 6 (1820), p. 315. Ueber die Produkte der trocknen Destillation der Harze. Lieb. Ann. 23 (1837), S. 150. Sur la résine de Gayac. Journ. de pharm. 27 (1841), p. 386.

[1]) Untersuch. des Lärchenschwammes: Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 14 (1808), S. 111. Colophon.: Taschenb. für Scheidekünstler 1804, S. 211. Benzoe: Alman. für Scheidekünstler 1810, S. 50; Trommsdorffs Journ. 20 (1811). Ammoniacum: Taschenb. für Scheidekünstler 1809.

[2]) Chem. Unters. der socotrin. und Leberaloe: Trommsd. Journ. 14 (1806), S. 27. Elemi: Trommsd. Journ. 3. 1, S. 121. Chem. Unters. des Opobalsams: Trommsd. Neues Journ. 2 (1818), S. 80. Benzoë: ebenda S. 134. Chem. Unters. des Aechten Meccabalsams: ebenda 16 (1828), S. 62. Ueber einen im Lärchenschwamm aufgefundenen neuen Pflanzenstoff: ebenda 25 (1832), S. 193.

[3]) Ueber den flüssigen Styrax. Ann. de chim. 26, p. 203; in Crells Annalen 1799, S. 323. Sur les aloes succotrin et hépatique. Ann. de chim. 68 (1808), S. 155. Analyse des Lärchen- und des Fichtenschwammes. (Ann. de chim. 51, p. 76). Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 14 (1808), S. 121. Rech. analyt. des Scamonées etc. Ann. de chim. 72 (1809), p. 69.

[4]) Benzoë: Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 1806, S. 121.

[5]) Euphorbium: Journ. de la soc. d. pharm. à Paris 2, Nr. 6, p. 33, in Scherers Journ. 6, S. 696, und Trommsdorffs Journ. 8, S. 397.

[6]) Chem. Laboratorium oder Anweisung zur chem. Untersuchung der Naturalien. Berlin 1808. Darin: eine gute Anleitung zur chem. Untersuchung der Vegetabilien, schon eingehender wie die Hermsbtädts. I. Fortsetzung 1810. Darin: Untersuchung des Galipot, Stocklack, Orlean. III. Fortsetzung 1813. Darin: Untersuchung des Gummigutti. IV. Fortsetzung 1816 (Chem. Schriften, 5. Bd.). Darin: eine Analyse des Gummilack. Vgl. aber ganz besonders seine wertvolle Naturgeschichte des Succins oder des sog. Bernsteins, Köln 1816, 2 Th., in der sich nicht nur Analysen des Bernsteins, sondern auch solche des Asphalt, des Copal, der Benzoë, des Bdellium und Stocklack und einiger Coniferenharze (Zeder, Tanne). John untersuchte auch viele Milchsäfte.

[7]) Chem. Untersuchung der Myrrhe. Taschenb. für Scheidekünstler 40 (1819), S. 51. Chem. Untersuchung des Sagapengummi. Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 2 (1818), S. 53.

[8]) Ammoniacum: Trommsdorffs Journ. 17. 2, S. 82.

[9]) Guajacharz: Repert. d. Pharm. 3, S. 283; Alm. f. Scheidekünstler 1819, S. 320.

[10]) Vom sog. Gummi aus Botany Bay. Crells Ann. 1799, S. 242. Abhandl. über den schwarzen peruanischen Balsam. Berl. Jahrb. für die Pharm. 12 (1806), S. 22.

[11]) Guajac: Archiv der Pharm. 1, S. 294.

[12]) Guajac: Berl. Jahrb. 1904, S. 34.

[13]) Einige Bemerkungen über den Copaivabalsam. Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 12 (1806), S. 56.

Fiddechow,[1]) W. Brande,[2]) Hatchett,[3]) Braconnot,[4]) Giese,[5]) Hermbstädt,[6]) Bonastre,[7]) Hagen,[8]) Kind,[9]) Meissner,[10])

---

1) Galbanum: Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 17 (1816), S. 230.

2) Sur la gomme-résine de Guajac. (Philos. Mag. 25, p. 105). Ann. de chim. 68 (1808), p. 140, und Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 14 (1808), S. 94. Mastix: Nicholsons Journ. 25, III. Benzoe: ebenda 10, p. 82.

3) Analytical experiments on lac. Philos. transact. 1804 und in Thomsons Chemie.

4) Anal. of aloes. Tillochs Philos. Mag. 36 (1810). Observat. chim. sur l'agaric blanc. Bull. de Pharm. 4 (1812). Gommes résines. Ann. de chim. 68 (1808), p. 19, und Trommsd. Journ. 18, S. 183, enthält Untersuchungen der Aloe, des Gutti, des Euphorbium, der Myrrhe, des Olibanum und Ammoniacum. (Braconnot entdeckte die Apfelsäure im Euphorbium.)

5) Chemie der Pflanzen- und Tierkörper, in pharm. Rücks. mehrentheils nach eigenen Erfahrungen bearbeitet. Leipzig 1811. Sandarac: Scherers Journ. 2 (1802), p. 536.

6) Grundriss der theoret. und experiment. Pharm. Berlin 1808. Als Beispiel der Ausdrucksweise jener Zeit erwähne ich hier, daß H. den Perubalsam „ein eigentümlich gemischtes, einfach zusammengesetztes Produkt“ nennt.

7) Volatilité des sous-résines. Journ. de pharm. 9 (I. série), 1823, p. 178. Consid. sur la résine alouchi et le rapport de son principe amer et de sa sous-résine avec les alcalis dits organique. Journ. de pharm. 10 (II. série), 1824, p. 1. De plusieurs sous-résines. Ebenda p. 193. Exam. du baume de sucrier de montagne de l'Hedwigia balsamifera. Ebenda 12 (1826), p. 485. Essai anal. de la résine élémi. Journ. de pharm. 8 (1822), p. 388. Rech. sur les résines. Ibidem p. 571, (Trommsdorffs Neues Journal 8, 1824). De la Phosphorescence de plusieurs Sous-Résines. Journ. de pharm. 10 (1824), p. 193. Note sur une cristallisation particulière formée dans la teinture de Styrax liquide. Journ. de pharm. 13 (1827), p. 149, (Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 16. 2 (1828), p. 149). Mémoire sur la forme cristalline de plusieurs Sous-Résines. Mémoire soc. Linn. V (1827), p. 549. Expér. sur le product résineux du palmier à Cire et sa matière cristalline. Journ. de pharm. 14 (1828), p. 349. Note sur une nouvelle espèce de Myrrhe et analyse de cette substance. Journ. de pharm. 15 (1829), p. 281. Examen chimique d'une nouvelle résine appelée lançon. Journ. de pharm. 15 (1829), p. 662. Du Styrax ou Storax de Bogotá. Journ. de pharm. 16 (1830), p. 88, (Trommsd. Neues Journ. 21, 2 (1830), S. 242). Analyse du baume de Copalme d'Amérique encore appelé Ambre liquide du liquidambar styraciflua. Journ. de pharm. 17 (1831), p. 338, (Trommsd. Neues Journ. 24, 1832). Exam. anal. du baume de la Mecque etc. Journ. de pharm. 18 (1832), p. 96, (Ann. der Chem. 3 (1832), S. 147), und ebenda p. 333. Ueber einen neuen Balsam von Tolu. Ann. der Chem. 10 (1834), S. 128. Bonastre mit Duponchel und Mininglanc, Une distinction précise entre les divers produits naturels des Térébinthac. et des Conif. Journ. de pharm. 8 (1822), p. 329.

8) Abhandl. über das Ammoniakgummiharz. Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 16 (1815), S. 95.

9) Mastix: Crells Ann. 1894, II, S. 185.

10) Chem. Unters. des Mutterharzes (Gummi galbani). Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. I (1817), S. 3.

Robiquet und Colin,[1] Pfaff,[2] Mühlmann,[3] Matthews,[4] Schrader,[5] Funke,[6] Kunde,[7] Hoffmann,[8] Mouchon,[9] Pearson,[10] L. Widmann[11] beteiligten sich an diesen Arbeiten und haben gar manche wertvolle Beobachtung gemacht.

Als Beispiele von Harzanalysen aus jener ersten Zeit quantitativer Untersuchungen teile ich an dieser Stelle zwei Analysen mit, zunächst die, welche Pelletier[12] vom Opopanax veröffentlichte:

In 50 gr:	Résine	21,0	Asche:	
	Gomme	16,7	Carbon de chaux	0,17
	Ligneux	4,9	Silice	0,02
	Amidon	2,1	Carbonate, Sulfate, Muriate } de potasse . . .	0,15
	Acide malique[13]) . .	1,4		
	Extract	0,8		
	Cire	0,15		
	Huile volatile . . .	2,95		
	Caoutchuk	traces		

Sodann die John's über den Gummilack.[14])

Gemein. aromat. Harz's und aromat. Harz's, welches in Äther unauflöslich ist, zusammen	80	gran,
Lacksubstanz oder Lackstoff[15])	20	„

[1]) Bernstein: Ann. chim. phys. 4 (1817), p. 326.

[2]) System der Materia medica nach chemischen Prinzipien. Leipzig 1814 und 1815, III. und IV. Bd. Pfaff gibt eine gute Übersicht, aber auch neue Analysen (Guajac).

[3]) Neue Unters. des Euphorbiums. Berl. Jahrb. 1818 und Alm. für Scheidekünstler 1819, S. 331.

[4]) Mastix, Sandarac: Nicholsons Journ. 10, p. 247 und Thoms. B. V. A. 2 p. 703.

[5]) Harz der Schwarzpappelknospen: Gehlens neues allgem. Journ. der Chemie 6, S. 578.

[6]) Stocklack, Mastix: Trommsdorffs Journ. 18. 2, S. 142.

[7]) Mastix: Berl. Jahrb. der Pharm. 1785, S. 142.

[8]) Elemi: Trommsdorffs Journ. der Pharm. 3. 1, S. 121, und Taschenb. für Scheidekünstler 1787, S. 158.

[9]) De la Térébinthine etc. Genève. Inst. Nat. Bull. 8, p. 67.

[10]) Stocklack: Phil. Transact. 1794, p. 383.

[11]) Einiges über das gelbe Harz von Botany Bay, resina lutea novi belgii Repert. für Pharm. 22 (1825), S. 198.

[12]) Ann. de chim. 79 (1811), p. 90.

[13]) Diese „Apfelsäure" hat sich durch Untersuchungen von Knitl und mir (Arch. der Pharm. 1899) als Ferulasäure entpuppt.

[14]) Chem. Schriften 5. Berlin 1816, S. 1.

[15]) Neuere Untersuchungen von Farner und mir (Arch. d. Pharm. 1899) haben gezeigt, daß dieser Lackstoff ein Gemenge von Wachs und Harz ist.

6*

Thierischen Pigments von der Beschaffenheit der Cochenille oder Carminstoffs	$4^1/_2$ gran,
Balsamischen, bitterlichen Extraktivstoffs	3 „
Fahlgelben Extrakts	$^1/_2$ „
Stocklacksäure	$^5/_4$ „
Cochenillefarbener Decken der Insekten	$2^1/_2$ „
Wachsartigen Talgs, welcher wahrscheinlich von den Insekten herrührt	2 „
Stocklacksauren Kalis, Schwefelsauren „, Salzsauren „, Phosphorsauren „, Eisensalz's	$1^1/_4$ „
Beigemengter Erde	$^3/_4$ „
Verlust und wahrscheinlich ätherische Teile	$4^3/_4$ „

J. H. John, ein Schüler Klaproths, der sich viel mit der Untersuchung der Milchsäfte und des Gummis beschäftigte, veröffentlichte auch eine recht brauchbare Anleitung zur chemischen Untersuchung der Vegetabilien[1]) in der er bereits 27 Körperklassen unterscheidet und auch der „Scheidung" des Harzes eingehend gedenkt. Die Gummiharze erkannte er als nicht einheitliche Substanzen, d. h. als Gemische.

Nicht minder interessant ist das, was C. H. Pfaff in seinem vortrefflichen „System der materia medica nach chemischen Prinzipien" [2]) über die Harze mitteilt. Pfaff bespricht die Harze im sechzehnten Kapitel: Eigenschaften und chemisches Verhalten der Harze, Grundmischung der Harze, Modifikationen der Harze im allgemeinen und Vergleichung mit anderen näheren Prinzipien des Pflanzenreiches, Arzneiliche Kräfte und Einteilung der harzigen Mittel. Pfaff hält Geruch und bitteren oder scharfen Geschmack für Eigenschaften von Beimengungen, die reinen Harze für geruch- und geschmacklos, eine Ansicht, die durch die neuesten Untersuchungen vollständig bestätigt wurde. Unter die „indifferenten" Harze rechnet er: den Lacc, das Drachenblut (liefert mit HNO_3 Benzoësäure!), Resina pini, Colophon (gibt eine Harzseife, die durch Kaliüberschuß sich abscheidet!), unter die „aromatischen": Sandarach und Mastix, Olibanum (das wasserlösliche Gummi verhält sich wie arabisches Gummi!), ostindisches und

[1]) Chem. Laboratorium oder Anweisung zur chem. Analyse der Naturalien etc. Berlin 1808, S. 340. Er unterscheidet: Zucker, Gummi, Harz, Extraktivstoff, Gerbstoff, Gallussäure, Sarcocolla, Gallerte, Faserstoff, Kraftmehl, Eiweissstoff, Kleber, Gummiharz, Balsam, fett. Öle, äther. Öle, Kampfer, Kautschuk, Wachs, narkotischen Stoff, Farbstoff, Pflanzensäuren (Essigs., Klees., Weins., Zitronens., Apfels., Galluss., Benzoës., Blaus., Phosphors.), Brennstoff (Nessel), Holzstoff, Korkstoff, Wasser.

[2]) III. Band 1814.

westindisches Elemi und Tacamahac, unter die benzoësäurehaltigen: Benzoë und Storax. Er sagt von den letzteren: „dass die Benzoësäure in ihnen schon ganz gebildet vorhanden sey, scheint mir ausgemacht zu seyn“ (Hatchett meinte, sie werde erst im Zerlegungsprozesse gebildet), „dass bei Digestion des Benzoëharzes in Schwefelsäure die Benzoësäure reichlich abgeschieden werde, beweist auf keine Weise für eine neue Produktion — vielmehr müssen wir diesen Erfolg als eine Austreibung durch einfache Wahlverwandtschaft betrachten, denn dass die Harze sich gegen die Säuren einigermassen wie Basen verhalten, erhellt aus sehr vielen Erscheinungen“. Besonders studierte dann Pfaff das Guajacharz, dem vorher schon von Schaub, Thiemann, Bucholz, Brande,[1]) Wollaston[2]) und Dehne[3]) Aufmerksamkeit geschenkt worden war, besonders mit Rücksicht auf etwaige Fälschungen. Pfaff, dem die Grünfärbung des Harzes durch Salpetersäure und Spir. nitri wohl bekannt war,[4]) erkannte bereits ganz richtig, daß das Guajac „gänzlich von den anderen Harzen verschieden“ sei.

Welch reiche Ernte gehalten wurde, ersieht man schon daraus, daß John, der selbst sehr fruchtbar auf diesem Gebiete war (vgl. oben S. 81), bereits 1813 darangehen konnte, die Ergebnisse der Pflanzenanalysen zu sammeln und in Tabellenform heraus zu geben.[5]) In diesem Buche sind viele Harzanalysen mitgeteilt und es ist bis auf unsere Tagen vielfach Quelle geblieben, aus der, wenn neuere Untersuchungen nicht vorlagen, geschöpft wurde.[6]) Weniger bekannt, aber in mancher Beziehung noch besser, ist die fast gleichzeitig erschienene Chemie der Pflanzen- und Tierkörper von J. E. F. Giese.[7])

Aber noch das Ende des 18. Jahrhunderts brachte eine sehr interessante Beobachtung allgemeinerer Bedeutung. Bereits 1771 hatte Woulfe durch Behandeln von Indigo mit Salpetersäure eine Seide gelb färbende Substanz erhalten, deren sauere Natur und bitteren

---

[1]) Vgl. weiter oben S. 82.

[2]) Gilberts Ann. Neue Folge 9, S. 291.

[3]) Crells chem. Journ. II, S. 80; VI, S. 2.

[4]) Die Blausäure-Guajak-Kupferreaktion wurde dann 1819 von Pagenstecher aufgefunden (vgl. Schär, Schweiz. Wochenschr. 1868, S. 125, und Forschungsberichte 1896).

[5]) J. F. John, Chem. Tabellen der Pflanzenanalysen oder Vers. eines systematischen Verzeichnisses der bis jetzt zerlegten Vegetabilien nach den vorwaltenden näheren Bestandtheilen geordnet. Nürnberg 1814.

[6]) Vgl. z. B. Bergs Pharmakognosie des Pflanzen- und Thierreiches.

[7]) Leipzig 1811. Auch Classificat. des substances végétales et animales selon leur propriétés chimiques. Moscou 1810.

Geschmack Hausmann (1780) erkannte[1]) und die Welter[2]) in kristallinischer Form durch Behandeln von Seide mit Salpetersäure darstellte. Welter entdeckte auch die Explosivität der Kristalle, die lange Zeit nach ihm „Amer Welter“, Weltersches Bitter, genannt wurden. Wir nennen sie jetzt (nach Dumas' Vorschlag) Pikrinsäure. 1799 berichtete dann Lichtenstein, der schon 1786 eine Studie betreffend die Einwirkung der Salpetersäure auf Holzkohle mitgeteilt hatte,[3]) über sehr interessante Versuche, die er mit dem Akaroidharz vorgenommen.[4]) Er digerierte das Harz mit saurem Salpetergeist (Salpetersäure), filtrierte die Substanz ab, löste in Alkohol und fällte mit Wasser. Er erhielt einen höchst bitteren Niederschlag. Aber auch die salpetersaure Lösung gab eingedampft (neben Sauerkleesäure), besonders nach Verdünnen mit Wasser, einen gelben, erdigen Niederschlag von höchster Bitterkeit, „mit Galle und Quassia zu vergleichen“, der Haut und Papier schön und dauerhaft gelb färbte.[5]) Auch das Colophon lieferte ihm höchst bittere, gelbe Substanzen. Lichtenstein hatte also festgestellt, daß Harze beim Behandeln mit Salpetersäure Pikrinsäure liefern. Diese Beobachtung wurde dann von Braconnot erweitert, der zunächst aus Aloe mittelst Salpetersäure ein künstliches Aloebitter darstellte,[6]) welches Ähnlichkeit mit Fourcroy-Vauquelins (durch Behandeln von tierischen Substanzen mit HNO_3 erhaltener) gelber, explosiver Substanz zeigte. Sodann erhielt er auch aus dem Myrrhen-, Gutti- und Ammoniacumharz mit HNO_3 Bitterstoffe. Er nennt den künstlichen Bitterstoff Résino-amer.[7])

Gleichzeitig hatte Hatchett die Wirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure auf organische Substanzen (besonders verkohlter) untersucht[8]) und dabei auch die Harze in den Bereich seiner Studien gezogen.

---

1) Nach Kopp, Geschichte der Chemie 4, S. 402.

2) Notice sur quelques matiéres particulières trouvées dans les substances animales, traitées par l'acide nitrique. Ann. de chim. 29 (an VII), p. 301 u. Scherers allgem. Journ. d. Chem. 3, S. 715, auch Thomson, System of chemistry 2 A. 4, p. 246.

3) Crells Ann. 1786.

4) Vom sog. Gummi aus Botany Bay, Resina Acoroidis resiniferae. Crells Annalen 1799, 7/8, S. 242.

5) Stenhouse zeigte dann später (über das Harz von Xanthorhoea hastilis. Ann. d. Chem. 57 (1846), S. 84), daß das Acaroidharz die beste Quelle zur Darstellung der Pikrinsäure ist.

6) Rech. des gommes résines. Ann. de chim. 68 (1808), p. 19.

7) Ebenda.

8) Untersuchungen über die Wirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure auf Kohle und kohlenstoffhaltige Substanzen. Aus Tillochs philosoph. Magazin 1805, Nr. 90, T. 23, p. 123, und Philos. Transact. 1805, übersetzt in Gehlens Journ.

Es war ihm beim Behandeln der Harze mit Salpetersäure gelungen (neben Welterschem Bitter, das als solches erkannt wurde) eine gerbstoffartige Substanz von zusammenziehendem Geschmack — „künstlichen Gerbstoff“ — aus einigen derselben zu erhalten. Den meisten „Gerbstoff“ erhielt er aus gemeinem Harz (nach Aufschließen mit $H_2 SO_4$) und Stocklack, weniger aus Asa und Ammoniacum, noch weniger aus Benzoë, Tolu- und Perubalsam. Wir wissen jetzt, daß es sich hierbei um das 2-4-6 Trinitroresorcin, um Styphninsäure handelt, die sich, wie Will und Böttger[1]) zeigten, beim Behandeln von Galbanum, Sagapen, Ammoniacum und Asa mit Salpetersäure bildet, weder bitter, noch sauer, sondern adstringierend schmeckt und die auch schon Chevreul[2]) und Erdmann[3]) in Händen gehabt hatten.

Nicht jedoch kann es sich um Styphninsäure bei jener Gerbesubstanz gehandelt haben, die Hatchett beim Behandeln zahlreicher Harze (Terpentin, Elemi, Mastix, Copal, gemein. Harz, Takamahac, Copaivabalsam, Benzoë, Tolubalsam, Asant, Bernstein) mit Schwefelsäure erhielt.[4]) Bei einigen der genannten (der Benzoë, dem Tolu- und Perubalsam und dem Asant) dürfte es sich um die von mir und meinen Schülern isolierten Tannole[5]) handeln, die durch Schwefelsäure abgespalten wurden. Hatchett hat fast alle damals im Handel vorkommenden Harze in ihrem Verhalten zu Salpetersäure und Schwefelsäure studiert, so: gemein. Harz, Copal, Bernstein, Gummilack, Tolu- und Perubalsam, Benzoë, Drachenblut, Ammoniacum, Asa, Elemi, Takamahac, Olibanum, Sandarac, Copaivabalsam, Myrrha, Gutti, Federharz (Kautschuk).

Er verfuhr bei einigen in der Weise, daß er erst mit Schwefelsäure verkohlte und dann auf die Kohle Salpetersäure einwirken ließ. Bei Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol erhielt Hatchett „künstlichen Gerbstoff“, der

---

f. d. Chem. u. Phys. I (1806), S. 545. Fortsetzung, ebenda S. 560 unter dem Titel: Fernere Versuche und Bemerkungen über eine künstl. Substanz, welche die Haupteigenschaft des Gerbstoffes besitzt. Schluß, ebenda S. 587 unter dem Titel: Dritte Reihe von Versuchen über die künstliche Gerbesubstanz nebst einigen Bemerkungen über die Kohle.

[1]) Ueber eine neue, der Pikrinsäure nahestehende Säure. Ann. d. Chemie 58, S. 273.

[2]) Gilberts Annalen 44, S. 148 (behandeln von Fernambucextrakt mit HNO_3).

[3]) Journ. f. pr. Chemie 37, S. 385 („Oxypikrinsäure“).

[4]) Gehlens Journ. für die Chem. u. Phys. I (1806), S. 587.

[5]) Tschirch u. Lüdy, Archiv der Pharm. 1892. Tschirch u. Trog, ebenda 1893. Tschirch u. Polasek, ebenda 1896.

von Leim, Bleiacetat und Chlorzinn gefällt wurde, aber auf Ferrisulfat nur wenig reagierte. Mit Salpetersäure konnte er „gerbende Substanz" nicht darstellen aus Elemi, Takamahac, Olibanum, Myrrha, Sandarac, Copaivabalsam, Gutti und Kautschuk.

Er stellte ferner quantitativ fest, daß die Harze beim Behandeln mit Schwefelsäure weit mehr „Kohle" liefern, als durch bloße Destillation, und zeigte, daß bei der Salpetersäurebehandlung des Peru- und Tolubalsams, der Benzoë und des Drachenblutes Benzoësäure entsteht resp. auftritt.

Wie groß das Material bereits in dem ersten Jahrzehnt des XIX. Jahrhunderts war, ersieht man daraus, daß schon vielfach das Bedürfnis nach einer Klassifikation der Harze hervortritt. So hatte bereits Giese[1]) (1810) die Harze in 3 Gruppen gebracht:

1. In Äther lösliche,
   a) balsamartige,
   b) feste,
2. In Äther unlösliche,
3. Die Harze der Gummiharze,

und C. H. Pfaff[2]) gab 1814 eine noch detailliertere Einteilung, indem er unterschied: 1. Indifferente Harze (indifferent in Bezug auf die arzneiliche Wirksamkeit), 2. Aromatische Harze, 3. Benzoësäurehaltige Harze, 4. Guajacharz, 5. Purgierende Harze, 6. Scharfe Harze. Die Balsame teilte er in: harzartige im engeren Sinne und säurehaltige,[3]) eine Einteilung, die man eher billigen kann, als die an Berzelius anknüpfende von Gmelin im Handbuch[4]) gewählte, in: Hartharze, Weichharze und Federharze. Überhaupt war „Einteilen" damals Mode, wie stets in einer Zeit, in der das Tatsachenmaterial sich ungeahnt rasch vermehrt.

In damaliger Zeit kam auch eine schärfere Trennung der Harze von dem „Seifenstoff"[5]) zu stande[6]) und die Frage, ob die Harze „Extraktivstoff" (ein Ausdruck, der von Vauquelin herrührt[7]) ent-

[1]) Chemie der Pflanzen- und Thierkörper in pharm. Rücksicht, mehrentheils nach eigenen Erfahrungen bearbeitet. Leipzig 1811.

[2]) System der Materia medica auf chem. Prinzipien, 3. Bd., 1814, S. 81.

[3]) Ebenda, 4. Bd., 1815, S. 7.

[4]) Handb. der theoret. Chemie II. 1822, S. 1248.

[5]) Principe savonneux. Der Ausdruck stammt von Hermbstädt.

[6]) Vgl. darüber z. B. Pfaffs Materia medica.

[7]) Ueber den Extraktivstoff (princ. extract.) der Gewächse. Scherers Journ. der Chemie II (1799), S. 275, und Trommsdorffs Journ. 7 (1800), S. 219 aus Journ. de la soc. des pharm. de Paris, an V, Nr. 10, p. 133. „Bürger" Vauquelin ist der

halten, wurde vielfach ventiliert. Dem Wunsche einer schärferen Abtrennung einzelner Harzbestandteile verdankt ferner der Vorschlag Bonastres, einige derselben unter dem Namen „Sous-résines“ (Unterharze) abzugliedern,[1]) seine Entstehung. Bonastre, jener Forscher, der durch seine lebhafte Opposition, die er der Entdeckung zahlreicher Alkaloide durch Pelletier machte, bekannt ist, dem aber die Chemie der Harze manche wertvolle Beobachtung verdankt, schlug vor „la partie insoluble d'une résine de quelque nature qu'elle soit dans l'alcohol à 36⁰ à froid, température moyenne“ als sous-résine zu bezeichnen, anknüpfend an die damals aufkommenden Namen sous-carbonates. sous-acetates etc. In Bonastres Arbeiten, die ein seltsames Gemisch von Falschem und Richtigem sind, finden wir als Beispiele solcher Unterharze angeführt, ein Sous-résine aus Anime, Bernstein, Canadabalsam, Euphorbium, einem Manila-Elemi, einem Alouchiharz, einem Arbol à bréa genannten Harze. Einige dieser Sous-résine, die Bonastre in abenteuerliche Beziehungen zu den Alkaloiden brachte,[2]) kristallisierten gut,[3]) andere waren flüchtig[4]) oder zeigten Phosphorescenzerscheinungen. Derartige Phosphorescenzerscheinungen waren beim westindischen Elemi übrigens schon früher bekannt.[5]) Immerhin ging doch aus diesen Untersuchungen hervor, daß die meisten Harze keine „produits imédiates simples“ waren.

Besser begründet erschien die Idee von Brandes,[6]) die in Äther unlöslichen Harzanteile als „Halbharze“ abzutrennen, besonders da

Ansicht, daß der Extraktivstoff „von sich allein und abgesondert von jeder fremdartigen Materie eine sehr eigene und von allen anderen vegetabilischen Materien durch die meisten seiner Eigenschaften unterschiedene Substanz ist: oxydiert sich an der Atmosphäre zu gefärbten Körpern, die in Wasser unlöslich sind, wird durch Alaun- und Metallbeizen gefärbt, die an Wolle und Leinen haften, besitzt Verwandtschaft zum Kalk, besteht aus C, H, O und N, gleicht sehr dem „färbenden Teile der Pflanzen.“ Dieser „Extraktivstoff“, der bis in die Analysen neuerer Zeit hineinspukt, ist später das „Mädchen für alles“ geworden. Was man nicht deklinieren konnte, hieß „Extraktivstoff“.

[1]) Journ. de Pharm. 1823—1826 (s. oben S. 82).

[2]) Not. au sujet des considerations sur la résine alouchis et les alcalis organiques. Journ. de Pharm. 2. série, 10 (1824). 116.

[3]) Es sind dies offenbar die Amyrine der Neueren.

[4]) Das flüchtige Sous-résine des Bernsteins war aber offenbar nichts anderes als unreine Bernsteinsäure.

[5]) Hoffmann, Taschenb. für Scheidekünstler 1787, S. 158. Trommsdorff in Trommsd. Journ. 3. 1, S. 121. Jonas erwähnt die Phosphorescenz beim Guajac, Ammoniacum, Galbanum, Myrrhe, Olibanum Mastix, Sandarac (Archiv der Pharm. 17 (1826), S. 252).

[6]) Taschenb. für Scheidekünstler und Apotheker 40 (1819), S. 59.

schon damals mehrere derartige Harze bekannt waren.[1]) Den Ausdruck finden wir daher noch in Publikationen aus neuerer Zeit. Keinen Beifall fand dagegen der Vorschlag William Braudes,[2]) Harze der Art des Guajacs, dessen Eigenart übrigens frühzeitig erkannt wurde,[3]) als „Extraktharze“ (Extracto-résines), sowie der Vorschlag Braconnots,[4]) Harze der Art der Aloe[5]) als „Bitterharze“ (Résino-amers) zu bezeichnen, wie Bonastres Proposition die weichen, an den Fingern klebenden Harze „Oleo-résines“ Ölharze zu benennen, als endlich Pfaffs Vorschlag die weichen Harze als „balsamische Harze“ abzutrennen.[6])

Später hat dann Brandes[7]) vorgeschlagen, die Harzklasse einzuteilen in:

1. Resine (Harze), löslich in Alkohol und Äther.
2. Semiresine (Halbharze), löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.
3. Subresine (Unterharze), löslich in Äther und kochendem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol.
4. Resinoide, löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Äther.
5. Kautschuk, löslich in Äther, unlöslich in Alkohol.

Wichtiger wie diese terminologischen Fragen war die Erkenntnis, daß viele Harze sauer reagieren, und zwar auf Lakmus[8]) und Tournesol.[9]) Diese zuerst von Bouillon-Lagrange[10]) am Harze des Lärchenschwamm gemachte Beobachtung ist für die spätere Entwicklung der Harzchemie wichtig geworden. Bereits Bouillon-Lagrange erkannte, daß die Rötung des Tournesol eine bei Harzen

---

1) Jalappe, Senegawurzel (Gehlen, Berliner Jahrbuch (1804, S. 112). Sternanis (Meissner, Taschenb. für Scheidekünstler 1818, S. 23). Coloquinthen (Trommsd. Neues Journ. 2). Myrrhe (Brandes, Taschenb. für Scheidekünstler 1819).

2) Tillochs philos. Magaz. 25, p. 105.

3) Vgl. z. B. Pfaffs Materia medica, Braude u. a.

4) Ann. de chim. 68 (1808), p. 19. Die Arbeiten Braconnots stechen vorteilhaft von denen seiner Zeitgenossen ab.

5) Z. B. das China-Absinth-Centaurea-Benedicten-Harz.

6) Pfaff, System der Materia medica III, S. 75. Derartige, zwischen den Balsamen und Harzen stehenden „balsamischen Harze“ waren damals bekannt von der Senegawurzel (Gehlen), der Serpentaria (Bucholz) und dem Kalmus (Trommsdorff). Sie sind jetzt als Gemische erkannt.

7) Archiv d. Pharm. 13 (1825), S. 210.

8) Bouillon Lagrange, Ann. de chim. 51, p. 76.

9) Bouillon Lagrange et Vogel, Rech. anal. des Scammonées d'Alep et de Smyrne suivi de quelques observations sur la colorisation en rouge du Tournesol par les résines. Ann. de chim. 72 (1809), p. 69.

10) Ann. de chim. 51, p. 76.

sehr allgemeine Erscheinung ist (er beobachtete sie bei 12 derselben,[1]) glaubte aber nicht, daß sie auf Vorhandensein einer Säure deute, sondern daß sie eine den Harzen als solchen eigentümliche Reaktion darstelle.

Guilbert und Planche haben dann (1825) die Einwirkung des Ammoniaks auf Balsame und Harze studiert[2]) und Dulong[3]) die der konz. Schwefelsäure. Letzterer fand, daß nur die Harze der Balsame (baumes im Sinne der Franzosen, d. h. die Benzoësäurehaltigen) und das Guajac mit H_2SO_4 sich rot färben, nicht die echten Harze und Gummiharze, eine Reaktion, die wir dann aufgeklärt haben.[4]) Daß viele Harze beim Behandeln mit Alkalien „Harzseifen" (savons résineux) bilden, war schon Braconnot[5]) bekannt, der auch bereits die Sättigungskapazität einiger Harze, z. B. des Colophons bestimmte. Die Einwirkung der Alkalien auf die Harze wurde von Lichtenstein und Hatchett studiert, der Letztere stellte die Löslichkeit zahlreicher Harze in verdünnten Alkalien fest, sowie auch deren Löslichkeit in Essigsäure.

Endlich ist zu erwähnen, daß auch dem spezifischen Gewichte der Harze von vielen Seiten Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Wir finden daher oftmals unter den „physischen Eigenschaften" Angaben über das spezifische Gewicht aufgeführt. In dem in jener Zeit viel zitierten und auch in vieler Beziehung grundlegenden Werke Thomsons, System of chemistry,[6]) dem Vorläufer von Berzelius' berühmtem Lehrbuch[7]) findet sich außer anderen interessanten Mitteilungen über die Harze, z. B. eine, soviel ich weiß, anderwärts nicht mitgeteilte, von Brisson aufgestellte Tabelle der spezifischen Gewichte der Harze, die hier folgen mag:[8])

---

[1]) Sandarac, Mastix, Olibanum, Ammoniacum, Myrrha, Jalappe, Elemi, Anime, Terebinth. venet., Galbanum, Tacamahac, Scammon.

[2]) Planche, Note sur une combinaison d'ammoniaque et de copahu et sur les moyens de reconnaitre le copahu falsifié avec l'huile de ricin. Journ. de pharm. 11, (1825), p. 228.

[3]) Exam. chim. de la résine des baumes. Journ. de pharm. 12 (1826), p. 33.

[4]) Tschirch u. Lüdy, Arch. de Pharm. 1893, S. 62.

[5]) Ann. de chim. 68 (1808), p. 19. Vgl. auch Pfaffs Materia medica.

[6]) A sytem of chemistry. Edinburgh 1802. scd. ed. 1804. seventh ed. 1831. Mir liegt die französische Übersetzung der 5. Aufl. (1817) von Riffault, Paris 1818, vor. (Es erschien auch eine deutsche Übersetzung von Fr. Wolff, Berlin 1805.)

[7]) Die erste Auflage des Lärbok i Kemien erschien 1808—1818, die erste deutsche Übersetzung (Blöde) erschien 1824, die erste Wöhlersche 1825—1831. Mir liegt diese letztere und die dritte von Wöhler in 8 Bänden (1835—1839) vor.

[8]) Système de chimie IV, p. 143.

Elémi	1,0182[1])	Poix-résine	1.0727
Animé	1,0284	Mastix	1,0742
Résine highgate	1,0462	Sandaraque	1,0920
Copal	1,0692	Lapue	1,1390
Tacamahac	1,0463	Labdanum	1,1862

Thomson faßt die allgemeine Ansicht der damaligen Chemiker über die Harze folgendermaßen zusammen: „L'opinion actuelle des chimistes est qui'l y a le même rapport entre les résines et les huiles volatiles, qu'entre la cire et les huiles fixes. On considère la cire comme une huile fixe saturée d'oxigène, et les résines comme des huiles volatiles saturées du même principe" und setzt an anderer Stelle hinzu: „que la résine est de l'huile volatile privée d'une portion de son hydrogène et combinée avec l'oxigène".

IV.

Periode der quantitativen Untersuchungen.

Zweiter Abschnitt.

Einführung der Elementaranalyse und Unverdorbens Untersuchungen.

Mittlerweile hatten sich jedoch viel wichtigere Dinge vorbereitet, die nicht nur von folgenschwerer Bedeutung für die Chemie der Harze, sondern für die Entwicklung der gesamten organischen Chemie werden sollten. Lavoisier hatte (1775) entdeckt, daß die Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht und Cavendish hatte fast zu gleicher Zeit festgestellt, daß Wasserstoff zu Wasser verbrennt. Daraus schloß Lavoisier,[2]) daß, da Weingeist und auch andere organische Substanzen beim Verbrennen CO_2 und H_2O liefern, sie Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten müssen. Er suchte dies durch Zerlegung einer Anzahl von organischen Körpern zu beweisen und schuf damit die Elementar-

[2]) Ähnliche Angaben über spezifische Gewichte der Harze finden sich übrigens auch bei Pfaff (System der Materia medica III, 1814). Derselbe macht folgende Angaben: Drachenblut 1196, Sandarach 1050, Mastix 1040, Olibanum 1221, westind. Elemi 1083, Benzoë 1063, Guajac 1205. Pfaff sagt: ihr spez. Gewicht liegt zwischen 1,0180 und 1,2289.

[3]) Mém. de l'acad. 1784.

analyse organischer Körper.[1]) Seine Methode war eine komplizierte. Er bestimmte die Menge des bei der Verbrennung verbrauchten O und der gebildeten CO_2 auf ziemlich komplizierte Weise.[2]) Seine Analysen von vegetabilischer Kohle, Wachs, Weingeist, Baumöl und Zucker stimmen freilich nicht, auch betrachtete er das Wachs und Baumöl als sauerstofffreie Körper, wohl aber zog er aus den allgemeinen Ergebnissen den noch heute als richtig anerkannten Schluß, daß die vegetabilischen Substanzen im allgemeinen aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff bestehen, einige auch Stickstoff enthalten.[3]) Das von Lavoisier geübte Verfahren lieferte aber selbst in der Hand von Fourcroy und Vauquelin[4]) keine guten Resultate und auch die Bestrebungen de Saussures, Berthollets und Michelottis mittelst anderer Methoden[5]) zu besseren Resultaten zu kommen, sind nur als Vorarbeiten zu betrachten.

Einen wirklichen Fortschritt bezeichneten jedoch die nach neuen Gesichtspunkten unternommenen Versuche Gay-Lussacs und Thénards,[6]) die eine gewogene Menge „muriate suboxigéné de potasse" (d. h. chlorsaures Kali) mit einer gewogenen Menge der Substanz mischten, die aus dem Gemisch geformten Pastillen in einer glühenden Zylinderröhre in sehr eigentümlicher Art[7]) verbrannten und die Gase analysierten. Es wurde bestimmt: die Menge des Sauerstoffes (durch Verpuffen mit H) und die Menge des CO_2 (durch Absorbieren in KOH). Da das Gewicht der angewandten Substanz und des angewandten chlorsauren Kalis bekannt war, also auch bekannt war, wieviel O dieses letztere liefern mußte, wenn es für sich allein verbrannt wurde,

---

[1]) Eine vortreffliche Schilderung der „Entwicklung der organischen Elementaranalyse" ist neuerdings von Dennstedt erschienen. Stuttgart, Enke 1899. (In der Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge.)

[2]) Mém. de l'acad. 1784. Vgl. auch das Ref. in Kopps Geschichte der Chemie.

[3]) Traité élémentaire de chimie. Paris 1789.

[4]) Foucroy und Vauquelin analysierten Gummi und Oxalsäure (Fourcroy, Systéme des connaissances chimiques. Paris an IX, (1801).

[5]) Das Detail in Kopps Geschichte der Chemie 4. De Saussure analysierte den Alkohol und Äther (1807), Berthollot den Zucker und die Oxalsäure (Mémoire d'Arcueil 1, 1810). Vgl. auch Dennstedts oben zitierte Monographie.

[6]) Sur l'analyse végétale et animale. Ann. de chim. 74 (1810). Recherches physico-chimiques. Paris 1811. II, p. 265: méthode pour déterminer la proportion des principes qui constituent les substances végétales et animales et application de cette méthode à l'analyse d'un grand nombre de ces substances (présenté à l'Institut le 15 janv. 1810). Auch: Neues Verfahren vegetabilische und thierische Körper chemisch zu zerlegen und Resultate zu welchen diese Analysen geführt haben. Gilberts Annalen der Physik 37 (1811), S. 401.

[7]) Die Apparate sind a. a. O. abgebildet.

so ließ sich aus diesen Daten berechnen, wieviel C und H in der Substanz enthalten war.

Schon in der ersten Versuchsreihe Gay-Lussacs und Thénards finden wir die Elementaranalysen zweier Harze der Résine de térébenthine und des Copal. Sie fanden:

	C	O	H
Résine de térébenthine . .	75,944	13,337	10,719 %,
Copal	76,811	10,606	12,583 %.

Die allgemeinen von den beiden Forschern aus 15 Elementaranalysen vegetabilischer Stoffe, also von einem ganz unzureichenden Materiale abgeleiteten Schlüsse sind folgende:

„1. Alle Pflanzenkörper, in welchen der Sauerstoff im Verhältnis zum Wasserstoff mehr als im Wasser vorhanden ist, sind Säuren.
2. Alle Pflanzenkörper, in welchen der Sauerstoff im Verhältnisse zum Wasserstoffe weniger als im Wasser vorhanden ist, sind harziger oder öliger oder alkoholischer Natur.
3. Alle Pflanzenkörper, welche O und H genau in eben dem Verhältnisse enthalten, worin sie im Wasser vorhanden sind, sind weder saurer noch harziger Natur, sondern gehören zu der Klasse des Zuckers, Gummis, der Stärke, des Milchzuckers, der Holzfaser und des kristallisierbaren Stoffes der Manna."

Eine Elementaranalyse nach Gay-Lussac und Thénards Methode auszuführen war ein Kunststück. Erst Berzelius hat ihr eine Form gegeben,[1]) die größere Leichtigkeit der Ausführung mit größerer Sicherheit verband, indem er sowohl das bei der Verbrennung gebildete Wasser, wie die dabei entstehende Kohlensäure wog. Der Fortschritt ist ein außerordentlicher. Noch jetzt wird die Elementaranalyse nach den Berzeliusschen Grundsätzen durchgeführt. Berzelius mischte die zu verbrennende, gewogene Substanz mit einem Superoxyd (Lavoisier hatte sich bereits der Mennige, Abilgaard des Braunsteins bedient). Wie Berzelius selbst angibt, angeregt durch J. B. Richter,[2]) verwendete er Bleisuperoxyd oder benutzte chlorsaures Kali oder beides und erhitzte in einer fast wagerecht liegenden Röhre. Er fing das Wasser in Chlorcalcium auf und die Kohlensäure in einer

[1]) Erste Mitteilung: Gilberts Annalen der Physik, Februar 1812, und Ann. de chim. 1812. Dann Ann. of philos. 24 und Ann. de chim. 92, p. 191, endlich Hauptabhandlung: Ann. de chim. 94 (1815) und 95 (1815) (und Ann. of. philos. 26). Experiences pour déterminer les proportions définies dans les quelles les élémens de la nature organique sont combinés.

[2]) Ueber die neueren Gegenstände der Chymie. Breslau 1791—1802. IX. und X. Stück.

Glocke über Quecksilber, auf dem ein gewogenes Gefäß mit Kalilauge schwamm.[1]) Das Chlorcalciumgefäß und das mit der Kalilauge wurden vor- und nachher gewogen.

Ein wesentlicher Fortschritt war es auch, daß Berzelius nur Substanzen verbrannte, von deren Reinheit und Trockenheit er überzeugt war. Schon oben ist seiner Analyse der Bernsteinsäure und der Benzoësäure gedacht worden. Harze hat er anfangs nicht analysiert, wohl aber einige untersucht.[2])

Die weiteren Verbesserungen, die die Methode der Verbrennung erfuhr, sind relativ geringfügig. Gay-Lussac ersetzte das Bleisuperoxyd 1815 durch Kupferoxyd, das auch Döbereiner[3]) empfahl, und Liebig das offene Kaligefäß des Berzelius 1831 durch seinen bekannten Kaliapparat.[4])

Die Chemie der Harze profitierte anfänglich nicht viel von der neuen Methode der Elementaranalyse. Denn die Forscher sagten sich mit Recht, daß man nur reine Körper der Elementaranalyse unterwerfen darf und die Harze waren doch schon vielfach als Gemische erkannt. Gay-Lussac und Thénards Colophon- und Copalanalysen blieben lange vereinzelt. Nur Th. de Saussure versuchte eine Analyse des mit Naphta gereinigten Colophons.[5]) Andere Analysen von Göbel, Ure und Thomson, die Berzelius zitiert, aber nicht wiedergibt,[6]) sind nach letzterem nicht genau genug ausgeführt, um Anspruch auf Berücksichtigung zu haben. Später analysierte dann Dumas[7]) das Sousresine Bonastres aus der Wurzel des Teerbaumes (abre à brai). Henry und Plisson machten einige Elementaranalysen von zwei

[1]) Der Apparat ist abgebildet in Ann. de chim. 94 (1815).

[2]) Einiges über den Terpentin, den Copal und den Gummilack. Poggend. Ann. 10. Observations sur le succin. Ann. de chim. 38 (1828).

[3]) Schweiggers Journ. 17, S. 369. Ann. chim. phys. 4 (1817), p. 106.

[4]) Ueber einen neuen Apparat zur Analyse organischer Körper. Poggend. Ann. 21 (1831), S. 1.

[5]) Ann. de Chim. et Phys. 13, p. 342. Berzelius, Lehrbuch. 1827. III, 1, S. 515.

[6]) Ebenda S. 515. Auch Blanchet und Sell (Lieb. Ann. 6 (1833), S. 270) zitieren dieselben. Die Ergebnisse waren:

	Thomson:	Ure:	de Saussure:
C . .	63,24	73,6	77,402
H . .	11,64	12,9	9,551
O . .	25,12	13,5	13,047

Die Resultate stimmen also schlecht überein. Vgl. auch Ure, on the ultimate analysis of vegetable and anim. subst. Ann. de chim. 23 (1823), p. 377.

[7]) Lieb. Ann. 15, S. 160.

„Sous-résines“ (eines Amyrin und eines Ceroxylin),[1]) Henry solche des „Elaeoptens“ des Styrax,[2]) Blanchet und Sell[3]) sowie Liebig[4]) solche des α-Harzes des Terpentins (Pininsäure), Trommsdorff[5]) solche des β-Harzes des Terpentins (Sylvinsäure), Boussingault[6]) solche des Pastoharzes. Doch waren alle diese Substanzen wohl noch nicht ganz rein.

Da suchte Unverdorben der Sache auf einem anderen Wege beizukommen. Es war, wie bereits oben erwähnt, schon Bouillon-Lagrange und Braconnot aufgefallen, daß die Mehrzahl der Harze Säurecharakter besitzt, ja man hatte sogar die Sättigungskapazität einiger derselben bestimmt. Die Harzseifen waren gut bekannt. Otto Unverdorben griff diese Beobachtung auf und kam durch Untersuchung des Colophon, Terpentin, Gutti, Guajac, Benzoë, Mastix, Copal, Jalappe und Sandarac[7]) zu dem Resultate, „daß das Harz ein Minus-elektrischer Körper, d. h. ein solcher ist,[8]) wo der Minuspol prädominiert und der sich folglich an die Reihe der Säuren anschließt“. Er erkannte auch bereits, daß sie mit Basen Salze bilden und daß sich aus den Salzen, die beständig und wahre Salze „nicht Seifen“ sind, die Säure am Zinkpol abschneidet, sowie, daß die Sättigungskapazität sehr verschieden groß ist (beim Guajac z. B. am größten). Er studierte dann (ausgehend vom Harzkali oder Colophonkali $\overline{CO_2}\,\ddot{K}$) zunächst die Metallsalze des Colophoniums sehr eingehend. Das Studium der Salze war für organische Körper besonders von Berzelius warm empfohlen

[1]) Journ. de pharm. 17 (1833), p. 450.

[2]) Nach Berzelius.

[3]) Lieb. Ann. 6 (1883), S. 270. Sie untersuchten Vogesenterpentin und gaben dem Harz die Formel: $C_{10}H_{16}O$.

[4]) Ebenda 13, S. 174. Ich glaube, es ist ein Schreibfehler, daß Liebig angibt, die Pininsäure untersucht zu haben. Er hat offenbar den gleichen Körper wie Trommsdorff analysiert, also Sylvinsäure.

[5]) Ebenda 13, S. 169. Der hier zitierte Trommsdorff ist nicht der berühmte J. B. Trommsdorff (vgl. Tschirch, Die Entwicklungsgeschichte d. pharmazeut. Universitätsinstitute, Pharm. Post 1893), sondern sein Sohn.

[6]) Ann. de chim. 56 (1834), p. 216.

[7]) Unters. über die Harze. Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 8, 1 (1824), S. 21. Ferner: Poggendorffs Ann. 7 (1826), S. 311. Ueber die Harze. Poggend. Ann. 11 (1827), S. 27 und 393. Ueber die Harze des Stocklacks, Körner- und Schellacks. Ebenda 14 (1828), S. 116. Ueber die Benzoë. Ebenda 17 (1829), S. 179. Guajac. Ebenda 16, S. 369 (Jahresb. 10 (1831), S. 214). Copal. Jahrb. der Chem. u. Pharm. 1830), II, S. 460 (Jahresb. 1832, S. 264). Sandarac. Ebenda 1830, III, S. 92 (Jahresb. 11 (1832), S. 271).

[8]) In Frankreich wurde schon damals die Minus-Elektrizität geradezu „Harz-elektrizität“ genannt.

worden, der mit Vorliebe Salze sogar verbrannte. Im ganzen untersuchte Unverdorben 20 Colophonsalze auch quantitativ, dann die Salze des Guajac und Gutti und bestimmte endlich auch die Absorptionsfähigkeit einiger Harze (Sandarac, Mastix, Jalappe) für Ammoniakgas. Es folgten dann Studien über die trockene Destillation einiger Harze[1]) (Guajac, Colophon, Benzoë, Bernstein), die zur Auffindung der Guajacbrandsäure führten, aber sonst (wie vorauszusehen) wenig erfreuliche Resultate lieferten, dann solche über die Coniferenharze,[2]) die im Gegensatze dazu sehr interessante Ergebnisse brachten. Er untersuchte das Colophonium, den Bals. venet. und canadense, die Terebinth. comm., die Harze von Pinus silvestris, P. Abies und beschreibt die von ihm isolierten neuen Säuren die Pininsäure (α-Harz des Berzelius), Silvinsäure (β-Harz des Berzelius) und Colopholsäure. Besonders wertvoll sind die von ihm ausführlich beschriebenen neuen sehr sinnreichen Trennungsmethoden. Er verwendet verd. Alkohol, Ammoniak, Soda, Kupfersalzlösungen (bes. Kupferacetat), Petrol, Äther, Terpentinöl, sowie Auskochen mit Wasser, bisweilen auch successives Ausziehen mit verdünntem Alkohol, starkem Alkohol, alkoholischem Kali und alkoholhaltigem Wasser zur Trennung und macht bereits Kristallisationsversuche. So erhielt er z. B. die Silvinsäure aus der Terebinth. comm. in Kristallen. Wertvoll sind auch seine Ergebnisse, wenn er sich der Fällungsmethoden oder der fraktionierten Extraktion bedient. Er bemerkte bereits, daß viele Harze einen bitteren Geschmack besitzen, und daß die sog. „Weichharze“ nur „Verbindungen von Harzen mit schwer- und leichtflüchtigen Ölen oder auch mit Weingeist“ sind und beobachtete ganz richtig, daß Harzlösungen Harze zu lösen vermögen.

Im Bals. venet. fand er[3]) besonders Pininsäure, wenig Silvinsäure, ein indifferentes Harz, „das sich durchaus nicht mit Kali oder anderen Metalloxyden verbinden läßt“ (γ-Harz des Berzelius), einen bitteren Extraktivstoff und Bernsteinsäure; — im gemeinen Terpentin Pininsäure und Silvinsäure in wechselnden Mengen — im ausgeschwitzten Harze von Pinus silvestris vornehmlich Silvinsäure, nur 8 % Pininsäure, — in einem anderen Muster umgekehrt nur 9 % Silvinsäure und 90 % Pininsäure;[4]) — im Harze von Pinus Abies

[1]) Ueber das Verhalten organischer Körper in höheren Temperaturen. Poggendorffs Ann. 8 (1826), S. 401.

[2]) Ueber die Harze. Poggendorffs Ann. 11 (1827), S. 27. Ebenda S. 393.

[3]) Poggendorffs Ann. 11 (1827), S. 27.

[4]) Hier bemerkt Unverdorben: „Pinus silvestris schwitzt öfters völlig verschiedene Harze aus“ und „sehr verschiedene Sorten Colophon sind im Handel“.

40 % Pininsäure, 20 % Sylvinsäure, 30 % in Terpentinöl unlösliches Harz, 15 % in NH_3 unlösliches Harz. — Das Colophon des Handels bestand meistens vornehmlich aus Pininsäure, enthielt aber auch etwas Silvinsäure, Colopholsäure (γ-Harz des Berzelius), Colophonbrandsäure[1]) und Bitterstoff, in einem hellen französischen Colophon waren 15 % Silvinsäure enthalten.[2])

Aus dem afrikanischen Copal konnte Unverdorben fünf Harze isolieren,[3]) indem er die Droge nacheinander mit 67 % Alkohol, mit Alkohol absolutus, mit alkoholischem Kali und 25 % Alkohol extrahierte (Berzelius nennt diese Harze α-β-γ-δ-ε-Harz des Copals). Aus dem Guajac isolierte er zwei Harze, aus Sandarac und Benzoë je drei, aus dem Gummilack vier.

Die von ihm ermittelte Zusammensetzung des Gummilack mag hier (in der Berzeliusschen Redaktion) zum Vergleich mit Johns oben zitierter Analyse des Stocklack mitgeteilt werden. Unverdorben fand darin:[4])

1. Ein in Alkohol und Äther lösliches Harz (α-Harz des Berzelius).
2. Ein in Alkohol aber nicht in Äther lösliches Harz (β-Harz des Berzelius).
3. Einen harzähnlichen Körper, der in kaltem Alkohol wenig löslich ist (ε-Harz des Berzelius).
4. Ein kristallisierbares Harz (γ-Harz).
5. Ein nicht kristallisierbares, in Alkohol und Äther, aber nicht in Petrol lösliches Harz (δ-Harz).
6. Nicht verseifbares Kokosfett, sowie Ölsäure und Margarinsäure.
7. Wachs.
8. Extraktiver Farbstoff.

Berzelius ist so erfreut über die Ergebnisse Unverdorbens, daß er in seinem Lehrbuch[5]) bemerkt: „Indem Unverdorben auf diese Weise operierte, gelang es ihm, ein natürliches Harz in fünf

---

[1]) Produkte der Erhitzung.

[2]) Die Ergebnisse Unverdorbens sind auch ausführlich wiedergegeben in Berzelius' Lehrbuch. 4. Aufl.

[3]) Jahrb. der Chemie und Pharm. 1830, II, S. 460, und Ref. in Jahresbericht 1832, S. 264.

[4]) Ueber die Harze des Stocklacks, Körner- und Schellacks. Poggendorffs Ann. 14 (1828), S. 116.

[5]) Lehrbuch der Chemie. Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers, übersetzt von Fr. Wöhler. 4. Aufl. VII (1838), S. 9.

und mehrere, sehr wohl von einander unterschiedene Harze zu zerlegen; er hat in der That einen neuen Zweig der Chemie geschaffen, die Chemie der Harze, welche einst ein weites Feld in der Wissenschaft einnehmen wird.“ Und im Jahresbericht 1832 bemerkt er: „In der That ist Unverdorbens Talent zweckmässige Wege zur Scheidung dieser einander so ähnlichen Körper aufzufinden, eben so sehr zu bewundern, als seine Ausdauer in Verfolgung der Einzelheiten dieser Untersuchungen und die Hervorhebung der charakteristischen Unterscheidungen dieser Körper von einander rühmenswerth ist. Wenn einst die Harze aus dem ganzen Pflanzenreiche auf diese Weise im Detail unterschieden werden, so möchten sie vielleicht einen eben so ausgedehnten Gegenstand des Studiums ausmachen, wie der nun bekannte Theil der Chemie ist.“

Unverdorben hat dann seine Methoden auch auf einige andere Harze übertragen, auf den Gummilack,[1]) die Benzoë,[2]) das Guajacharz,[3]) den Copal[4]) und den Sandarac[5]) und die gesammelten Erfahrungen zu einer Theorie der Harzkörper verarbeitet.[6]) „Unter Harzen“, sagt er, „verstehe ich hier starre, in H_2O unlösliche organische Körper, die geschmolzen sich in Fäden ziehen lassen und beim Erkalten nicht kristallisieren“. „Da ich die Harze (soll wohl heißen: Harzkomponenten) nicht habe weiter zerlegen gekonnt, so muss ich sie hier auch für einfache organische Körper erklären.“

Unverdorben unterscheidet:

A. Elektronegative Harze:

α) stark elektronegative, d. h. solche, die sich sehr leicht mit Ammoniak verbinden zu in Wasser leicht löslichen Verbindungen, Säuren (röten Lakmus);

β) mittelmäßig elektronegative, d. h. solche, die sich mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur verbinden (Lösung wird durch Kochen zersetzt), Kupferacetat zerlegen und Kohlensäure aus Sodalösung austreiben, Säuren (röten Lakmus);

---

[1]) Ueber die Harze des Stocklacks, Körner- und Schellacks. Poggendorffs Ann. 14 (1828), S. 116).

[2]) Ueber die Benzoë. Ebenda 17 (1829), S. 179.

[3]) Ueber das Guajacharz. Ebenda 16 (1829), S. 369.

[4]) Ueber den Copal. Schweiggers Journ. 59 (1830), S. 460.

[5]) Ueber das Sandaracharz. Ebenda 60 (1830), S. 82.

[6]) Ueber die Harze. Poggendorffs Ann. 11 (1827), S. 27. (Vgl. auch: Ueber das Zerreissen von Harzmassen, welche ein grösseres Volumen besitzen als ihnen nach ihrer Temperatur zukommt. Ebenda 13 (1828), S. 49.)

7*

γ) schwach elektronegative, d. h. solche, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Ammoniak verbinden, unlöslich in Soda sind, Kohlensäure nicht austreiben und Kupferoxydlösungen nicht zersetzen, löslich in kaustischen Alkalien, fällbar durch Bleiacetat, Lösung rötet Lakmus nur in der Wärme.

B. Indifferente Harze, die sich durchaus nicht mit Kali oder anderen Metalloxyden verbinden lassen. (Sie fallen in mancher Beziehung mit Bonastres Sous-résines und Cailliots Resinoiden (resinule) zusammen.)

Die Bezeichnungen α, β, γ usw. waren also für Unverdorben keineswegs willkürliche und gleichbedeutend mit beliebigen Zahlen 1, 2, 3, sondern sollten Harze ganz bestimmter Eigenschaften charakterisieren. So sagt er z. B., die Pininsäure sei ein Harz der Gattung β, das dritte Harz des Lacc, gehöre zur Gattung γ usw. Allerdings braucht er daneben (z. B. bei der Benzoë) auch noch die Buchstaben a, b, c, was die Sache natürlich nicht klarer macht. Denn z. B. die a, b und c-Harze der Benzoë gehören alle zur Gattung γ.

Berzelius, der die Ansicht Unverdorbens, daß einige Harzkörper (Pinin-, Silvin-, Colopholsäuren) „Säuren“ seien, verwirft, hat die recht gute Nomenklatur Unverdorbens, bei der man sich etwas denken konnte, durch eine andere ersetzt, bei der man sich nichts denken kann und die ganz willkürlich die Buchstaben des griechischen Alphabetes α, β, γ usw. als gleichwertig mit 1, 2, 3 usw. für beliebige Harze anwendet. Seine Alphaharze zeigen also untereinander keine Übereinstimmung der Eigenschaften, ebensowenig die anderen. Das γ-Harz des venetianischen Terpentins ist ein indifferentes, das γ-Harz des Lacc ein stark elektronegatives Harz. Bei den sauren Harzen braucht er die Bezeichnung: saures α-Harz des Copal u. a. m. Er spricht ferner von einem Alpha-, Beta-, Gamma-, Deltaharze des Lacc in einem ganz anderen Sinne als Unverdorben und hat dadurch viel Konfusion in die Sache gebracht, denn von nun an ist diese neue Berzeliussche Terminologie meist in gedankenloser Weise benutzt worden. Da dieselbe sehr bequem ist, fand sie sofort Anhänger. Fand man in einem Harze drei Komponenten, so gab es ein α, β, γ-Harz, fand man fünf, so ging man bis ε usw. Das hat die Erkenntnis der Zusammensetzung der Harze sehr verzögert. Berzelius ging soweit, daß er seine neue, schlechtere Terminologie förmlich mit Gewalt in die Wissenschaft einführte. Bei den Referaten über Harzuntersuchungen anderer, die er in seinem Jahresberichte veröffentlichte, modelte er sofort die von jenen Autoren gebrauchte Terminologie nach der seinigen

um und benutzte von nun an auch im Lehrbuche nur seine Terminologie. Da nun aber dieses ausgezeichnete kritische Lehrbuch die Bibel aller Chemiker wurde, so blieb die Berzeliussche Terminologie wie ein Dogma bis in unsere Tage bestehen, ja Mulder[1]) trieb die Sache noch dadurch auf die Spitze, daß er bei seinen Untersuchungen über die Torfharze die erste Reihe α-β-γ-δ-Harze nannte, bei der andern Reihe der Harze aber (aus leichtem Torf erhalten) die griechischen Buchstaben umkehrte und von einem Ahpla (!)- und einem Ammag (!)-Harze sprach, eine Schrulle, auf die glücklicherweise niemand eingegangen ist.

Die Verbindungen der Harze mit den Basen nennt Berzelius Resinate. Er spricht also z. B. von einem Kali-Betaresinat des Copals, einem Baryt-Alpharesinat des Gummilacks u. a. m.

Berzelius, der selbst Untersuchungen über einige Harze (Bernstein,[2]) Terpentin, Copal und Gummilack)[3]) angestellt und namentlich auch die Wirkung verschiedener Lösungsmittel sowie der Basen auf die natürlichen Harze studiert hatte, definiert die Harze als in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche, in der Wärme schmelzende, ohne Zersetzung nicht flüchtige Substanzen und gliedert sie in zwei Klassen:[4]) in solche, die weich oder flüssig sind (Balsame) und in starre Harze. Berzelius braucht also den Begriff Balsam in anderem Sinne als die französischen Chemiker (s. weiter oben), die den Gehalt an Benzoësäure für die Subsummierung unter den Begriff Balsam als maßgebend betrachten. Diese Berzeliussche Bezeichnung ist in Deutschland üblich geblieben. Geruch und Geschmack der Harze sind nach Berzelius „fremden Einmengungen" zuzuschreiben. Die harten Harze sind Nichtleiter der Elektrizität und nehmen durch Reiben negative Elektrizität an. Es war auch bereits Berzelius bekannt, daß einige Harze sowohl in Wasser leicht lösliche, wie im Wasser schwer lösliche Alkali-Verbindungen geben (z. B. Copal) und einzelne sich in Alkalikarbonaten und Boraten leicht lösen. Daß die natürlichen Harze Gemische sind, war ihm und Unverdorben zweifellos, ebenso zeigten beide bereits, daß die im Handel vorkommenden Proben derselben Art in ihren Eigenschaften oft variieren.

[1]) Liebigs Ann. 32 (1839), S. 305.

[2]) Observat. sur le succin. Ann. de chim. 38 (1828).

[3]) Einiges über den Terpentin, den Copal und den Gummilack. Poggendorffs Ann. 10 (1827), S. 252. Abgedruckt aus dem Jahresbericht 7, S. 236.

[4]) Lehrbuch. III. Aufl. 7. Bd. (1838), S. 10. Auch diese Einteilung ist ein Rückschritt gegenüber Unverdorbens Klassifizierung, an der Unverdorben leider, durch Berzelius irritiert, nicht strenge festhielt, ja selbst gegenüber Gieses Einteilung aus dem Jahre 1810 (vgl. weiter oben).

In Berzelius' Lehrbuch werden viele analytische Daten mitgeteilt,[1]) aber auch in anderen Handbüchern jener Zeit finden sich dergleichen, so bei Thénard,[2]) in Thomsons wertvollen Système de chimie,[3]) in Geigers, von Liebig neu herausgegebenem Handbuche[4]) und in anderen pharmazeutischen Lehr- und Handbüchern[5]) sowie im Gmelin[6]) und anderwärts.

V.
Fünfte Periode.
Von Unverdorben bis Hlasiwetz.
Untersuchung einzelner kristallinischer Harzbestandteile. Trockene Destillation. Die ersten Harzbildungstheorien.

Schon durch die Notiz Schraders über kristallinische Bildungen aus dem Schwarzpappelharze,[7]) die Untersuchungen Bonastres über die kristallisierenden Sous-résines einiger Harze[8]) und das Styracin,[9]) dann durch die Beobachtungen Pelletiers, der aus dem Copaivabalsam einen kristallisierenden Körper erhalten hatte[10]) und die Mitteilungen Unverdorbens[11]) über die kristallisierende Silvinsäure (aus dem Harze von Pinus Abies und silvestris), die Unverdorben bereits mit Riess[12])

---

[1]) So besonders im VII. Bande der 4. Auflage, Dresden-Leipzig 1838, die den Harzen ein großes Kapitel widmet.

[2]) Traité de chimie (5. Aufl. in Bd 5), T. 4 (1827).

[3]) Z. B. der fünften englischen Auflage (1817), die auch ins Französische übersetzt wurde von Riffault. Paris 1818.

[4]) Geigers Handbuch der Pharmazie. 5. Aufl. Neu bearbeitet von Liebig. Heidelberg 1843.

[5]) Z. B. in Dulks Pharmacop. Boruss. übersetzt und erläutert. Leipzig 1828.

[6]) Handbuch der theoretischen Chemie. 1. Aufl. 1817—19, 2. Aufl. 1821—22, 3. Aufl. 1827—29.

[7]) Gehlens Neues allgem. Journ. 6 (1806), S. 578. Ueber das Harz aus den Knospen der Schwarzpappel. Pfaff rechnete auch das krist. Inulin zu den kristallisierten Harzen.

[8]) Journ. de pharm. 9 u. 10 (1823 u. 1824). Vgl. auch die anderen, oben (S. 82) zitierten Arbeiten des gleichen Autors.

[9]) Ebenda 13 (1827), p. 149; 16 (1830), p. 88 und 17 (1831), p. 338.

[10]) Journ. de pharm. 6 (1820), p. 315.

[11]) Poggendorffs Ann. 11 (1827), p. 393.

[12]) Jahrb. des polytechn. Instituts in Wien I (1824), S. 435. Riess bemerkt in diesem „Krystallisirung des Harzes" überschriebenem, vom 27. März 1818 datiertem Aufsatze, in dem zum ersten Male Coniferenharzkrystalle beschrieben werden, daß

Harzkristallen und Baups Acide abietique et pinique[1]) in Beziehung gebracht hatte und die auch Trommsdorff kristallisiert erhielt,[2]) war man darauf aufmerksam geworden, daß die Harze doch nicht so ganz amorph seien, wie man früher glaubte annehmen zu sollen, daß einige derselben zum mindesten kristallisierende Anteile enthalten. Beobachtungen in dieser Richtung mehrten sich von Jahr zu Jahr. So erhielt Schweitzer[3]) kristallisierende saure Verbindungen aus dem Copaivabalsamharz, Baup[4]) außer der kristallisierenden „Abietinsäure“ aus dem Harze von Pinus Abies L. und der kristallisierenden „Pininsäure“ aus französischem Colophonium von Pinus maritima, kristallisierendes „Bréine“ aus dem Arbol a brea-Harze von Manila (wohl Manilaelemi) — letzteres offenbar identisch mit Bonastres kristallisierendem Sous-résine aus Arbol a brea — und endlich kristallisierendes „Élémine“ aus dem Harze von Amyris elemifera. Später stellte dann Baup[5]) aus dem Arbol a brea-Harze (von Canarium commune) außer Breïn auch kristallisierendes Bryoïdin und kristallisierendes Breïdin, sowie kristallisierendes Amyrin dar. Sodann erhielt Cailliot,[6]) der die Bernsteinsäure im Straßburger Terpentin entdeckte, aus dem letzteren das kristallisierende Abietin, einen nicht sauren Körper, sowie kristallisierende Abietinsäure (deren Salze er eingehend beschreibt), Lewy aus Maynasharz eine kristallisierende Substanz der Formel $C_{14}H_{18}$

er dieselben bereits 1814 erhalten habe. Weißes Pech (von Pinus sylvestris) „giebt in Alkohol von 34—36° Baumé aufgelöset unter begünstigenden Umständen mit Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure niedergeschlagen Krystalle, welche öfters von ausnehmender Grösse sind, so dass ich bereits einen ganz freistehenden Krystall von einem Zoll Länge erhalten habe“. Das Kristallsystem ist das des Gipses. Die Kristalle waren unverändertes Harz, namentlich enthielten sie keine Schwefel- oder Salzsäure (Scholz). Aus nordamerikanischem Pech, brasilianischem Copal, Myrrha, Olibanum, Sandarac, Guajac und Benzoë konnte Riess keine Kristalle erhalten.

[1]) Extrait d'une lettre de M. Baup. Ann. de chim. et phys. 31 (1826), p. 108.

[2]) Liebigs Ann. 13 (1831), S. 169.

[3]) Über das Verhalten der Ätzammoniakflüssigkeit zum Copaivabalsam und über eine kristallisierbare Verbindung des Copaivaharzes mit dem Ätzammoniak Poggendorffs Ann. 17 (1829). S. 487 und ebenda 21 (1831), S. 172.

[4]) Ann. de chim. et phys. 31 (1826), p. 108; auch Soc. sc. nat. à Lausanne 7. Dez. 1825.

[5]) Journ. de pharm. (3) 20 (1851), p. 321; auch Journ. pr. Chem. 55. S. 83; Liebigs Ann. 80, S. 312.

[6]) Essai chimique sur les Térébenthines des Sapins à cone redressé Journ. de pharm. 16 (1830), p. 436; auch Trommsdorffs Neues Journ. 23 (1831) S. 168. Cailliot untersuchte: Straßburger Terpentin (von Abies pect.), kanadischen Terpentin (A. balsamea) und vogesischen Terpentin (A. excelsa).

O_4,[1]) Scribe aus Icicaharz kristallisierendes Brean ($C_{80}H_{64} + 3HO$) und Icican ($C_{160}H_{137}O_9$),[2]) Laurent aus Anime einen kristallisierenden Körper der Formel ($C_{80}H_{64} \cdot H_2O$,[3]) Owen Mason[4]) kristallisierendes Betulin, Heß kristallisierendes Betulin ($C_{40}H_{66}O_3$), kristallisierendes Elemi- und Animeharz ($C_{40}H_{64}O$) sowie kristallisierende Silvinsäure ($C_{40}H_{60}O_4$) und Oxysilvinsäure ($C_{40}H_{60}O_8$),[5]) Genth aus dem neuen Harze Masopin eine prachtvoll in Nadeln oder Blättchen kristallisierende Säure ($C_{22}H_{36}O$),[6]) Niccolet aus Wachholderbeeren ein von Henry analysiertes kristallisierendes Harz[7]) und endlich Stenhouse das kristallisierende Myroxocarpin aus weißem Perubalsam.[8])

Aber auch die Zahl der aus Harzen erhältlichen aromatischen und Fettsäuren war mittlerweile vermehrt worden. Während in früherer Zeit nur die Benzoësäure aus der Benzoë und die Bernsteinsäure aus dem Bernstein bekannt war, zeigten Lecanu und Serbat,[9]) daß Bernsteinsäure auch bei der Destillation eines Tannenterpentins (aus Fontaineblau) zu erhalten ist. Unverdorben[10]) und Cailliot[11]) fanden sie dann im venetianischen und Straßburger Terpentin, Reich[12]) in fossilen Coniferen-Hölzern und Zapfen. Andere Fettsäuren, besonders Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure wurden vielfach bei mit Harzen angestellten Reaktionen bemerkt. Die Benzoësäure ist dann im Drachenblut,[13]) Zimtsäure, anfangs für Benzoësäure gehalten, wurde

[1]) Ann. de chim. et phys. 3 série, 10, p. 374 und Liebigs Ann. 52 (1844), S. 404.

[2]) Compt. rend. 19, p. 129 und Liebigs Ann. 52 (1844), S. 405.

[3]) Résine animé cristallisée. Ann. chim. phys. 66 (1837), p. 314.

[4]) Ann. journ. of sc. 20, p. 282.

[5]) Unters. über die Zusammensetzung einiger Harze. Liebigs Ann. 29 (1839), S. 135 und Poggendorffs Ann. 46 (1839) S. 319.

[6]) Liebigs Ann. 46 (1843), S. 124.

[7]) Journ. de pharm. 17 (1831), p. 309.

[8]) On myroxocarpine a new crystalline substance from white balsam. Pharm. Journ. 10 (1851), p. 290. Liebigs Ann. 77 (1851), S. 306.

[9]) De l'existence de l'acide succinique dans les térébenthines. Ann. chim. phys. 21 (1822), S. 328. Sie beharren Moretti gegenüber, der behauptete, die Säure sei Essigsäure, dabei Bernsteinsäure gefunden zu haben. Bei der trockenen Destillation des Terpentin haben angeblich Bernsteinsäure erhalten: Franc. Marabelli (Apparatus medicaminum 1801, p. 217) und Paolo Sangiorgio (la farmacia descritta 1805, 3, p. 119).

[10]) Poggendorffs Ann. 11 (1827), S. 27.

[11]) Journ. de pharm. 1830. Trommsdorffs Neues Journ. 1831, S. 168.

[12]) Arch. der Pharm. (2) 54 (1848), S. 155. Er schließt daraus, daß der Bernstein das Produkt einer fossilen Conifere sein müsse.

[13]) Vgl. u. a. Pfaff, System der Materia medica III. und Herberger, Buchn. Rep. 37 (1831), S. 17.

im Styrax von Bouillon Lagrange, im Perubalsam von Lichtenberg, im Acaroid von Widemann,[1]) in der Sumatrabenzoë von Kolbe und Lautemann aufgefunden.

Besonders interessant aber erscheint es, daß unmittelbar nach der Vereinfachung der Elementaranalyse durch Liebig im Anfange der dreißiger Jahre[2]) sich die Zahl der Elementaranalysen von Harzen und Harzprodukten sofort in bemerkenswerter Weise hebt. Bei vielen der soeben erwähnten Substanzen ist bereits eine Formel angegeben, aber noch viel mehr wurden der Elementaranalyse unterworfen. In der Tat war es ja nunmehr sehr verlockend geworden, die Elementarzusammensetzung einer großen Zahl von Körpern zu ermitteln, die sich bisher ganz der Analyse entzogen hatten. Daß diese Häufung von Elementaranalysen auch zu einem Unfug werden kann, zeigen die Untersuchungen J. F. W. Johnstons,[3]) der, obwohl doch schon viel früher zahlreiche Harze als Mischungen erkannt waren, eine ganze Anzahl, nur oberflächlich gereinigt, der Elementaranalyse unterwarf. Er begnügte sich meist damit, mit kaltem oder heißem Alkohol die Bestandteile zu trennen oder die alkoholischen Harzlösungen mit Wasser zu fällen oder gar nur einzudampfen. Als Ziel seiner Untersuchung bezeichnet er:

„1. to determine the relative composition of the various resins which occur in nature. Possessing so many properties in common, this large family of natural productions ought also to present many analogies in constitution. — 2. to ascertain how far they may be considered as derivatives from one common radical and 3. whether it is possible to represent them all by one or more general formulae.“

Johnston untersuchte Mastix, Drachenblut, Gutti, Guajac, Acaroid, Pinus Abies-Harz, Olibanum, Scammonium, Jalappenharz, Ladanum, Berengela, Retinasphalt, Ammoniacum, Opopanax, Asa, Sagapen, Galbanum, Euphorbium, Elemi, Bdellium, Benzoë[4]) und veröffentlichte zahlreiche Elementaranalysen dieser Harze, die er in saure und nicht saure trennt. Es ist wirklich betrübend zu sehen, daß diese ganze große

[1]) Buchn. Rep. 22, S. 198. Sie hielten sie für Benzoësäure.

[2]) Poggendorffs Ann. 21 (1831), S. 1. Liebigs Anleitung zur Analyse organischer Körper erschien in erster Auflage 1837. Sie wurde in alle lebenden Sprachen übersetzt.

[3]) On the constitution of the Resins. Philos. Mag. I. April 1839, p. 119; II. u. III. Juni 1839, p. 281 u. 293; IV. April 1840, p. 341; V. Juni 1840, p. 361. Ref. in Liebigs Ann. der Chemie 44, S. 328.

[4]) Diese wurde näher untersucht.

Arbeit fast ganz nutzlos ist. Johnston hat nur Gemische zur Verbrennung gebracht. Aber die Chemie war bereits vorgerückt genug, um schon zu jener Zeit das Ungereimte eines derartigen modus procedendi für jedermann deutlich erkennen zu lassen. Unbegreiflicherweise haben sich diese Johnston'schen Harzformeln bis in unsere Zeit in den Lehrbüchern erhalten und zahlreiche spätere Autoren sehen wir sich abmühen, ihre Ergebnisse mit denen Johnstons in Einklang zu bringen. Natürlich vergeblich. Leider hat Johnston zum Überfluß auch noch eine Theorie der Harzkonstitution aufgestellt. In den General remarks (p. 358) stellt er zwei chemische Harztypen auf. Der erste, für den das Colophonium als Typ zu betrachten ist, ist nach der Formel $C_{40} H_{32} \pm {}_x O_y$, der andere, für den das Drachenblut und Gutti als Typ gelten, ist nach der Formel $C_{40} H_{24} \pm {}_x O_y$[1]) gebaut. Berzelius, der getreue Eckart der chemischen Wissenschaft, der die Referate in seinem „Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie“ jeweilen mit kritischen Notizen versah,[2]) bemerkt ganz richtig: „Ich glaube nicht, daß die Zeit schon da ist, wo eine solche Zusammenstellung gemacht werden kann. Wir kennen die Zusammensetzung der meisten Harze noch zu unsicher und vor allem befindet sich die Kenntnis ihres Atomgewichtes und der damit in Zusammenhang stehenden Sättigungskapazität auf einem so unsicheren Fuße, daß gewiß manche Harze, welche als ein einziges Produkt studiert worden sind, aus mehreren vermischten bestehen.“[3])

Immerhin ist es bemerkenswert, daß Zusammensetzungen mit 40 Atomen Kohlenstoff so oft in der Harzgruppe bei den verschiedensten Produkten wiederkehren — auch Hess und H. Rose fanden bei mehreren Harzkomponenten 40 C —, aber dies muß auch als das einzige Ergebnis der mühevollen Untersuchung Johnstons betrachtet werden.

Übrigens ging Mulder[4]) noch weiter, indem er gar die Analysen seiner schwarzen, grünen und dunkelbraunen Torfharze als Grundlage für theoretische Spekulationen benutzte.

---

[1]) Berzelius zitiert die Formeln $C_{40}H_{60-68}O_{1-20}$ und $C_{40}H_{40-54}O_{7-14}$.

[2]) Diese Kritik geht freilich bisweilen soweit, daß Berzelius, wenn ihm der für eine neue Substanz vorgeschlagene Name nicht gefällt, einen neuen Namen bildet und diesen allein nun anwendet.

[3]) Jahresbericht 21 (1842). S. 369.

[4]) Liebigs Ann. 32 (1839). S. 305.

Die eben erwähnte Arbeit von Hess[1]) mag hier gleich angeschlossen werden, denn auch er glaubte bereits die Zeit gekommen, allgemeine Schlüsse auf die Konstitution der Harze ziehen zu können. Gestützt auf eine Untersuchung des Betulins ($C_{40}H_{66}O_3$), des krist. Elemiharzes ($C_{40}H_{64}O$), des Animeharzes ($C_{40}H_{64}O$), der Copaivasäure ($C_{40}H_{62}O_4$), der Silvinsäure ($C_{40}H_{60}O_4$) und der Oxysylvinsäure ($C_{40}H_{60}O_8$) — lauter kristallinisch erhaltener Körper, deren Formel in der Tat stets 40 C aufweist — stellte Hess folgende allgemeine Sätze auf:

„Daß sich die Harze wesentlich durch ihren Wasserstoffgehalt unterscheiden und daß die Harze uns mehrere Beispiele liefern von einem und demselben organischen Radikal, das mit verschiedenen Sauerstoffquantitäten verbunden ist."

Auch dies war verfrüht, doch sind die Analysen von Hess mit sorgfältig gereinigtem Material unter allen Kautelen ausgeführt und haben brauchbares nach mancher Richtung hin geliefert.

Mit Hess in widerstreitendem Vereine beteiligte sich dann kein geringerer als Heinrich Rose[2]) an der Lösung der Frage, ob den Harzen ein gemeinsames Radikal zu Grunde liege. Er ging von einer Beobachtung von Blanchet und Sell,[3]) die sich damals eingehend mit den ätherischen Ölen beschäftigten, aus. Dieselben hatten ebenso wie schon vor ihnen (1817) Houton-Labillardière[4]) gefunden, daß das Terpentinöl, gleichviel von welcher Conifere es stamme, stets die gleiche Zusammensetzung besitze, nämlich der Dumasschen Formel $C_{10}H_{16}$[5]) entspreche, und daß das Harz des Terpentins, das sie Colophin nannten, die Zusammensetzung $C_{10}H_{16} + O$ zeige, also als Oxyd des Terpentinöls betrachtet werden könne. Er ging ferner

---

[1]) Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger Harze. Bull. der Petersb. Akademie; daraus in Liebigs Ann. 29 (1839), S. 135 und Poggendorffs Ann. 46 (1839), S. 319. Ferner: Elemi. Bull. sc. de l'acad. Pétersb. 6; daraus in Poggendorffs Ann. 49 (1840), S. 219.

[2]) Über die Harze. Poggendorffs Ann. 33 (1834), S. 33; ferner ebenda 46 S. 322, 48 S. 61. 49 S. 219, 53 (1841), S. 365.

[3]) Poggendorffs Ann. 29, S. 133 und Liebigs Ann. 6 (1833) S. 259.

[4]) Journ. de pharm. 11, 4 (1818) 5 Das Pinenmonochlorhydrat ($C_{10}H_{17}Cl$) erhielt zuerst 1803 der Apotheker Kind in Eutin beim Einleiten von HCl in Terpentinöl gelegentlich der Darstellung des liquor antarthriticus Pottii (Trommsd. Journ. f. Pharm. 11. II (1803), S. 132.) Dasselbe wurde dann von Gehlen (Gehlens Allgem. Journ. f. d. Chem. 6 (1819), S. 462) und Dumas (Ann. chim. phys. 52 (1833) S. 400) näher untersucht.

[5]) Diese Formel stellte Dumas (Ann. chim. phys. 50 (1832), p. 225) für das Terpen des Öles von Pinus maritima und Picea, sowie für das des Zitronenöls auf.

von der Beobachtung Unverdorbens aus, „daß die meisten von den durch die Öle gebildeten Harzen sauren Charakter zeigen". „Es schien mir wichtig", sagt Rose, „zu untersuchen, wie sich die aus isomeren Ölen entstandenen Harze in ihrer Zusammensetzung zu einander verhalten". Er fährt dann fort: „aber außer den Harzen, welche sich wie Säuren verhalten, gibt es andere, von denen mehrere auch kristallisiert erhalten werden können, denen die Eigenschaften einer Säure ganz fehlen".

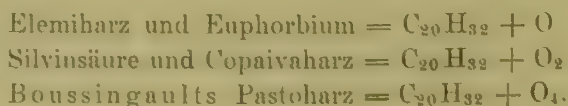
Rose untersuchte nun unter dem oben charakterisierten Gesichtspunkte zunächst einige Harze, welche die Eigenschaften von Säuren, und dann solche, die diese Eigenschaften nicht besitzen. Von Harzsäuren lieferte ihm die kristallisierte Copaivasäure und die von Riess[1]) und Unverdorben[2]) entdeckte kristallisierte Silvinsäure (das saure β-Harz des Colophoniums), sowie endlich auch die Pininsäure Unverdorbens (das unkristallisierte α-Harz des Colophoniums) die gleichen Analysenzahlen, so daß er für alle die Formel $C_{40}H_{64}O_4$ (resp. $C_{20}H_{32}O_2$) ableitete. Er fand $C = 78.94$, $H = 10.53$. Er schließt daraus: „das Colophonium ($C_{20}H_{32} + O_2$) ist ein Oxyd des Terpentinöls", dem er übrigens seiner Theorie zu liebe die doppelte Dumassche Formel: $C_{20}H_{32}$ gibt. „Da die Zusammensetzung des letzteren mit der des ätherischen Copaivaöls (nach Blanchet) übereinstimmt, so kann auch das kristallisierte Copaivaharz als ein Oxyd dieses Öls betrachtet werden." Wie Rose aber dazu kommt, auch für die beiden anderen von ihm untersuchten, nicht sauren Harze — das kristallisierte Elemi- und Euphorbiumharz — eine gemeinsame Formel, nämlich $C_{20}H_{32} + O$ abzuleiten, obwohl die Analysenzahlen besonders beim Euphorbiumharz dazu sehr schlecht stimmen, ist nicht ersichtlich. Offenbar ist hier der Wunsch, sein neues „Harzradikal": $C_{20}H_{32}$ (dem übrigens auch Berzelius, Liebig, Thomson und Laurent zustimmen) unter allen Umständen zu retten, für ihn bestimmend gewesen, den Tatsachen Gewalt anzutun. Spätere Analysen dieses ausgezeichneten Forschers[3]) haben dann gezeigt, daß die so schöne und plausible

[1]) Jahrb. des polytechnischen Instituts in Wien I (1824), S. 435 und Fechners Repert. der organischen Chemie, S. 1291.

[2]) Poggendorffs Ann. 11 (1827), S. 27.

[3]) Poggendorffs Ann. 53 (1841), S. 365.

[4]) Berzelius hatte bereits eine vom Roseschen Radikal abgeleitete „Reihe" aufgestellt:


Elemiharz und Euphorbium = $C_{20}H_{32} + O$
Silvinsäure und Copaivaharz = $C_{20}H_{32} + O_2$
Boussingaults Pastoharz = $C_{20}H_{32} + O_4$.

Theorie in den Analysenzahlen zunächst keine sichere Stütze findet. Rose fand für das Euphorbiumharz ganz andere Zahlen als vorher, fand die Formel des Copaivaharzes = $C_{45}H_{70}O_4$ und kam zur alten Silvinsäureformel Trommsdorffs:[1]) $C_{40}H_{60}O_4$, die dieser aus dem Kupfersalz berechnet und die Liebig[2]) und Laurent[3]) bestätigt hatten, zurück. Für das Elemiharz aber stellte er durch zahlreiche Analysen die Formeln $C_{40}H_{66}O$ oder $C_{40}H_{68}O$ auf.[4]) Wichtig war die Beobachtung, daß sich die Harze, wenn sie längere Zeit in alkoholischer Lösung stehen, verändern, ihre Kristallisationsfähigkeit verlieren und andere Analysenzahlen geben. Auch die schon von Unverdorben geäußerte Ansicht, daß die in der Natur vorkommenden Harze meistens aus mehreren Modifikationen von verschiedener Löslichkeit bestehen, fand bei Rose Bestätigung.

Über die Entstehung der Harze äußerte er sich folgendermaßen: „Ursprünglich sind die meisten Harze durch Veränderung der in den Pflanzen enthaltenen ätherischen Öle entstanden. Diese Veränderung besteht hauptsächlich in einer Oxydation, z. T. doch seltener und in geringerem Maße, in einer H-Entziehung oder in einer Verbindung mit den Bestandteilen des Wassers. Je oxydierter die Verbindung wird, um desto auflöslicher wird sie in wasserhaltigem Weingeist, sowie schwerlöslicher und unlöslich in Äther". Die Umwandlung der Öle in Harze an der Luft ist also nicht analog der Zersetzung der Fette an der Luft.

Auch die Arbeit von Dumas und Peligot über ein Hydrat des Terpentinöls[5]) ist vielfach für die Theorie der Harzbildung herangezogen worden, wie die von Wiggers[6]) über die kristallisierte Substanz aus dem Terpentinöl, die Beobachtungen von Blanchet und Sell u. a.

Mit der Theorie der Umwandlung des Terpentinöls in Harz beschäftigte sich dann auch Wöhler und Gottschalk.[7]) Wöhler hält

---

[1]) Liebigs Ann. 13 (1835), S. 169.

[2]) Ebenda S. 174.

[3]) Ann. chim. phys. 65, p. 324.

[4]) Poggendorffs Ann. 48, S. 61 und Liebigs Ann. 32 (1839), S. 297.

[5]) Liebigs Ann. 14 (1835), S. 75 und Ann. chim. phys. 57, S. 334. Er fand den Harzabsatz aus Terpentinöl übereinstimmend zusammengesetzt mit Bonastres Kristallen aus Basalicumöl und den Cardamomenölkristallen, d. h. alle = $3(C_{10}H_{81}) + H_{12}O_6$.

[6]) Liebigs Ann. 33 (1840), S. 358.

[7]) Liebigs Ann. 47 (1843), S. 237.

sie für theoretisch möglich (6 Terpentinöl + 6 O = $2\,H_2O$ + Pinusharz), bemerkt jedoch, daß sie praktisch noch nicht geglückt sei und daß die Oxydation des Terpentinöls mit schmelzendem Kali nicht Silvin- und Pininsäure liefere.

Sehr wichtig waren für diese Fragen dann die schönen Arbeiten Cailliots über die Oxydation des Terpentinöls mit Salpetersäure,[1]) die angestellt wurden zur Entscheidung der Frage, ob die Harze Produkte der Vegetation sind oder sich erst außerhalb des Organismus bilden. Cailliot erhielt bei der Reaktion: Terephtalsäure, Terebenzinsäure und Terechrysinsäure, sowie zwei Harze, die den natürlichen Harzen ähnlich waren. Ihm verdanken wir überhaupt sehr vielfache Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Coniferenharze. Die Behandlung des Terpentinöls mit Salpetersäure war ja nun freilich nichts Neues und vor Cailliot schon von Bromeis,[2]) Deville,[3]) Rabourdin[4]) und Eckmann[5]) studiert worden. Sie wurde in der Folgezeit von Schneider[6]) und besonders von Schwanert[7]) weiter studiert, welch letzterer die Salpetersäure auch auf Harze wirken ließ.[8]) Dies führte zu noch heute wichtigen allgemeinen Ergebnissen. Schwanert hatte nämlich zunächst durch Einwirkung von kochender Salpetersäure auf Kampfer eine neue Säure, die Kamphresinsäure = $C_{10}\,H_{14}\,O_7$) erhalten, und dieselbe wie ihre Salze studiert. Er bekam dieselbe dann auch aus Kampferöl, Wermuth-, Cajeput-, Mentha-, Citronen- und Terpentinöl und schließlish auch aus Harzen. Nach langem Kochen mit HNO_3 lieferte z. B. Bernstein, Ammoniacum Galbanum und Kautschuk die Kamphresinsäure (durch das Bleisalz identifiziert), weniger: Elemi, Olibanum, Mastix und Guttapercha, sodaß

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) 21, p. 27 und Liebigs Ann. 64 (1848), S. 376.

[2]) Liebigs Ann. 37, S. 297.

[3]) Ebenda 37, S. 192.

[4]) Ebenda 52, S. 391.

[5]) Akad. Afhandl. Stockholm 1861.

[6]) Liebigs Ann. 75, S. 101.

[7]) Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Kampfer, ätherische Öle und Harze. Liebigs Ann. 128 (1863), S. 77. Vgl. hierzu auch: Bonastre, Journ. de pharm. (2) 12 (1826), p. 65. Kosegarten erhielt bereits 1875 die Kampfersäure. Kind durch Einwirkung von HCl auf Terpentinöl künstlichen Kampfer, den dann Trommsdorff, Boullay, Gehlen, Houton Labillardière, Thénard und Saussure studierten.

[8]) Besonders in den vierziger Jahren des XIX. Jahrhunderts wurden viele Produkte mit HNO_3 behandelt, namentlich im Liebigschen Laboratorium, so die Aloe von Schunck, Acaroid von Stenhouse, das Wallrath von Radcliff, das Wachs von Ronalds, das Japanwachs von Sthamer, die Gummiharze von Böttcher und Will.

Schwanert sagen konnte, sie entstehe aus derartigen Produkten ebenso oft wie Oxalsäure. „Sie wird," sagt Schwanert, der von der nunmehr schon ganz selbstverständlichen Auffassung, daß die Öle und Harze zusammengehören, ausging, „aus solchen Stoffen gebildet, die entweder nach der Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt sind oder die eine in diesem Verhältnisse zusammengesetzte Verbindung gleichzeitig mit O und dann auch wohl noch mit größerem Gehalte von H enthalten." Er stellte dann fest,[1]) daß neben Kamphresinsäure oft Terephtalsäure sich hierbei bildet, z. B. beim Cymen, Terpentinöl, Zitronenöl, Thymen, Cajeputöl. Nur Kamphresinsäure erhielt er dagegen beim Borneol, Mentha- und Wermutöle u. a. Nun hat sich zwar diese Kamphresinsäure später als ein Gemisch zweier Säuren, der Kampfersäure und der Camphoronsäure herausgestellt.[2]) Dies mindert aber nicht die Bedeutung der Schwanertschen Beobachtung, die im Verein mit der Arbeit von Böttger und Will, den Studien Cailliots und den weiter unten ausführlicher zu besprechenden Untersuchungen über die Bestandteile der Harzessenz (die zur Auffindung von Terpenen in derselben führten) als der erste Anfang einer Erschließung der Konstitution der Harze betrachtet werden muß.

Die eben erwähnte Arbeit von Böttger und Will[3]) beschäftigt sich nämlich auch mit der Einwirkung der Salpetersäure auf die Harze. Sie fanden, daß die Schleimharze (Asa, Galbanum, Sagapen und Ammoniacum), besonders reichlich Asa foetida, bei der Salpetersäurebehandlung eine Säure liefern, die weder bitter noch sauer, sondern adstringierend ist. Sie geben der Säure, deren Salze sie analysierten, die Formel $C_{12}H_2N_3O_{15}$ und halten sie identisch mit dem künstlichen Gerbstoff, den Chevreul[4]) durch Behandeln von Fernambukextrakt mit HNO_3 erhielt und mit Erdmanns[5]) Oxypikrinsäure.

Hier sei denn auch noch auf eine andere für die Theorie der Harzkörper wichtige Beobachtung hingewiesen, die, lange Zeit in Vergessenheit geraten, erst in neuester Zeit wieder Bedeutung erlangt hat. Berzelius[6]) bemerkt zu dem Referate über die Analyse des kristallisierten Arbol a Brea-harzes (von Canarium commune), die

[1]) Liebigs Ann. 132 (1864), S. 257.

[2]) Kachler in Liebigs Ann. 159 (1871), S. 281.

[3]) Über eine neue der Pikrinsäure nahestehende Säure. Liebigs Ann. 58 (1846), S. 273.

[4]) Gilberts Ann. 44, S. 148.

[5]) Journ. pr. Chem. 37, S. 385.

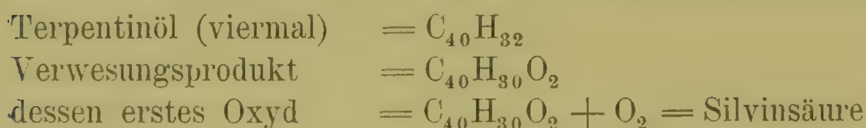
[6]) Jahresber. 16 (1837), S. 256.

Dumas[1]) ausgeführt — er gibt ihm die Formel: $C_{36}H_{60}O$ —: „in Betreff seiner Zusammensetzung stimmt es also mit Gallensteinfett (Cholesterin) überein" und auch bei der Untersuchung des Icicaharzes, die Scribe[2]) bei Dumas ausgeführt, findet sich bei der Formel des Brëans ($C_{80}H_{140}O_3 = 2\,C_{40}H_{60} + 3\,OH$) die Bemerkung: „Dies ist die Zusammensetzung des Cholesterins." Auf die Beziehungen der Harze zu den Cholesterinen ist man aber erst wieder in neuester Zeit aufmerksam geworden.

An dieser Stelle mag auch Erwähnung finden, daß Schönbein[3]) 1846 den Zucker durch Ozon in ein „Harz" übergehen sah.

Auf die Spekulationen über „das wahre Mischungsverhältnis" der Benzharze komme ich bei der Besprechung derselben bei jedem einzelnen weiter unten zurück.

Ganz nutzlos für den Fortschritt erwiesen sich dagegen die Spekulationen Heldt's[4]) der, ein Opfer des Roseschen Harzradikals, vom Studium des Santonins ausgehend, „Gesetze der Harzbildung" schrieb. Heldt rechnet alles mögliche zu den Harzen, so das Santonin,[5]) Helenin, Cubebin, Asaron, die Phlobaphene u. a. Bei der einen Reihe geht er von dem versechsfachten Roseschen Radikal aus, von $C_{120}H_{96}$ (resp. $C_{120}H_{192}$) und leitet von diesem das ε-Copalharz, Silvinsäure, Copaivasäure, Gummigutt, Cubebin, Phlobaphen, Anemonin, Helenin, Santonin, α-Benzoëharz, Eugenin und Nelkensäure ab (letztere vier stehen mit gleicher Formel nebeneinander!). Bei einer anderen Reihe, zu der die Aloë gehört, legt er „ein hypothetisches ätherisches Öl": $C_{30}H_{24}$ zu Grunde, bei den Terpenharzen das Terpentinöl. Er denkt sich die Sache so, daß die Terpenharze durch eine Aufeinanderfolge zweier Prozesse: a) „durch einen Verwesungsprozeß des ätherischen Öles nach dem Substitutionsgesetz"; b) „durch einen darauf folgenden reinen Oxydationsprozeß des durch die Verwesung des Öles entstandenen Produktes" entstehen. Ein Beispiel mag dies erläutern.



Terpentinöl (viermal)	$= C_{40}H_{32}$
Verwesungsprodukt	$= C_{40}H_{30}O_2$
dessen erstes Oxyd	$= C_{40}H_{30}O_2 + O_2 =$ Silvinsäure

[1]) Journ. de chim. med. (2) 1, p. 309 und Jahresber. 16 (1837), S. 256.

[2]) Ann. chim. phys. 13, p. 166 und Jahresber. 26 (1847), S. 680.

[3]) Briefwechsel mit Berzelius, herausg. von Kahlbaum. Basel 1898, S. 80.

[4]) Über die Natur des Santonins und die Gesetze der Harzbildung. Liebigs Ann. 63 (1847), S. 48.

[5]) Dasselbe scheint zu den Sekreten in der Tat in Beziehung zu stehen. Denn wie ich gezeigt habe (Anat. Atlas Taf. 73) entsteht es im Ölsekret der Drüsen der Cinakörbchen.

dessen erstes Oxydhydrat $= C_{40}H_{30}O_2 + O_2 + OH$ = Silvinsäurehydrat
dessen Oxybihydrat $= C_{40}H_{30}O_2 + O_2 + H_2O_2$ = Fichtenharz
dessen zweites Oxyd $= C_{40}H_{30}O_2 + O_3$ = Fichtenharz, Föhrenharz
dessen drittes Oxyd $= C_{40}H_{30}O_2 + O_5$ = Fichtenharz.

Diese Spielerei mit z. T. ganz willkürlichen Formeln ungenügend untersuchter unreiner Verbindungen führt Heldt nun an 18 Gruppen durch und entwickelt dabei eine geradezu bewundernswürdige Phantasie. Stets leitet er aus dem betreffenden ätherischen Öle oder, wenn ein solches nicht vorhanden, von einem auf dem Papier konstruierten hypothetischen ätherischen Öle die Harze oder die anderen von ihm für „Harze" erklärten Pflanzenstoffe ab. Ich würde auf diese Ausführungen, die auf das klarste zeigen, wohin die Spekulation führt, hier gar nicht näher eingehen, wenn nicht bis in die allerneueste Zeit die Heldtsche Harzbildungstheorie als eine beachtenswerte Leistung allenthalben zitiert würde. So muß ich denn wohl oder übel diese „Gesetze der Entstehung der Harze" hier wiedergeben. Sie lauten:

1. Eine Reihe von Harzen entsteht, indem aus der Zusammensetzung der zugehörigen Öle eine gewisse Anzahl von Wasserstoffäquivalenten in Form von Wasser abgeschieden und ersetzt wird durch eine, dem austretenden H äquivalente Menge von O = einfache Verwesungsprodukte (ε-Copal, Helenin, α-Benzoëharz, Santonin, Eugenin, Gummigutt, Cubebin, Phlobaphen, Anemonin, Asaron, Myrrhenharz, Chrysophansäure).

2. Eine zweite Klasse von Harzen entsteht nach dem Gesetze 1 unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente des H^2O in das Verwesungsprodukt des ätherischen Öles (Styracin, Euphorbium, Anime, Erythroretin, Mastix, Bernstein, Pastoharz, Cerin, Lactucon, Caryophyllin, Elemi, Aloetin, Kuhbaumharz).

3. Die dritte Klasse entsteht aus den ätherischen Ölen nach dem Gesetze 1 unter Aufnahme von O in das Verwesungsprodukt des Öles. Sie sind demnach reine Oxyde dieses Verwesungsproduktes (Copaivabalsam, Silvinsäure, Pimarsäure, Pinus-Abiesharz, Oxysilvinsäure, Betulin, Birkenrindenharz, Platanenharz, Parietin, Athamantin, Euphorbium, Myrrhin, α-β-γ-Copal, Dammar).

4. Nach Gesetz 3 unter gleichzeitiger Wasseraufnahme in das Oyxdationsprodukt (die übrigen Coniferenharze, Phaeoretin, Aporetin, Jalappenharz).

5. Durch Aufnahme von Wasser in die Zusammensetzung der ätherischen Öle (Weich-Elemi, Perubalsam, Icican).

Als nun aber Heldt in Anwendung seiner Gesetze daran ging, die Harze aus den entsprechenden Ölen darzustellen, zeigte es sich, daß dies nicht möglich ist.

„Ich überlasse es einem Jeden", sagt Berzelius,[1] „selbst zu entscheiden, welchen Nutzen die Wissenschaft aus diesen neu auf-

[1]) Jahresber. 1849, S. 403.

gestellten Gesetzen ziehen kann. Brauchten wir nichts darüber in anderen Beziehungen zu wissen, so scheint es mir, wie wenn unsere Kenntnisse durch ihre Aufstellung keinen Zuwachs erfahren haben."

Mens agitat molem. Der Gedanke war auch hier wieder das wichtigste Element des Fortschrittes der Wissenschaft. Die verschiedenen Theorien der Harzbildung, obwohl zunächst nicht ausreichend gestützt und vielleicht sogar sämtlich weitab vor der Wahrheit liegend, haben doch die Chemie der Harze gefördert. Zunächst wurde durch sie das Bestreben, die Harzbestandteile vor der Analyse möglichst rein zu isolieren, in den Vordergrund geschoben und sodann trat eine Vervollkommnung der Elementaranalyse als dringend nötig hervor, da es sich zeigte, daß nur die genauesten Analysen brauchbare Resultate geben können. Aber auch ganz im allgemeinen zeigen die Arbeiten in diesem zweiten Abschnitte der Periode der quantitativen Untersuchungen, der mit Unverdorbens schönen Arbeiten anhebt und bis in die sechziger Jahre, bis zu den Arbeiten von Hlasiwetz und Barth reicht, deutlich den vervollkommnenden Einfluß, den die Meister der Kunst der Analyse, Berzelius, Liebig und Rose, übten. Alles strebt darnach, mit Benutzung der Unverdorbenschen Methoden über Unverdorben hinauszukommen, besonders nach den beiden oben charakterisierten Richtungen: Reinisolierung und genaue Analyse.

Es waren namentlich drei Gruppen von Harzprodukten, denen man in diesem Abschnitte die Aufmerksamkeit zuwendete: die Coniferenharze und die mit ihnen frühzeitig in Parallele gesetzten Harzprodukte Elemi und Copaivabalsam einerseits und die benzoësäure- und zimtsäurehaltigen, von mir als Benzharze bezeichneten Harze und Balsame, sowie endlich das Guajacharz, dessen isolierte Stellung frühzeitig erkannt wurde. Auf allen drei Gebieten ist die Erkenntnis der Zusammensetzung in diesem Abschnitt wesentlich gefördert worden.

Was zunächst die erste Gruppe der Coniferenharze betrifft, so knüpfen die Untersuchungen vielfach an die von Unverdorben und Berzelius an, gehen aber auch eigene Wege, wie z. B. die Cailliots und Laurents. Der lange Zeit ganz vernachlässigten trockenen Destillation, deren Verlauf und deren Produkte beim Guajac, Colophon, Bernstein und der Benzoe schon von Unverdorben[1]) studiert worden waren, wendeten zunächst Robiquet und Colin[2]) ihre Aufmerksamkeit zu, die bei der trockenen Destillation des Bernsteins in

[1]) Über das Verhalten der organischen Körper in höheren Temperaturen Pogg. Ann. 8 (1822) S. 401.

[2]) Ann. chim. phys. 4 (1817) p. 326.

der letzten Phase des Prozesses eine gelbe wachsartige Substanz[1]) entstehen sahen, aus der ein krist. Produkt zu extrahieren war. Auch Pelletier, dem wir eine ganze Anzahl von Studien über die Gummiharze verdanken,[2]) beschäftigte sich mit den Produkten der trockenen Destillation der Coniferenharze,[3]) zuletzt in Gemeinschaft mit Walter.[4]) Dieselben isolierten aus der flüchtigen Essenz (vive essence), dem niedrigst siedenden Destillationsprodukte, außer Naphtalin einen Retinaphta genannten, bei 108° siedenden Kohlenwasserstoff ($C_{14}H_{15}$ oder C_7H_8)[5]) und einen anderen Retinyl genannten (C_9H_{12}), der bei 150° siedet. Auch im „huile fixe", dem bei 280° übergehenden Anteile, fanden sie einen Kohlenwasserstoff, das Retinol ($C_{32}H_{32}$) und in der matière grasse endlich einen weißen krist. Körper, den Dumas[6]) Retisteren taufte. Einem solchen Körper begegneten Pelletier und Walter[7]) auch bei der trockenen Destillation des Bernsteins. Sie erhielten wie Robiquet und Colin hierbei gegen Ende der Destillation neben Brandölen einen gelben, wachsartigen Körper, der mit kaltem Äther behandelt in Form glimmerartiger Blättchen[8]) zurückblieb, der durch heißen Alkohol in einen gelben, pulverigen Körper (wohl identisch mit Laurents Chrysen) und in einen farblosen, in platten Nadeln kristallisierenden, bei 160° schmelzenden und in Schwefelsäure dunkelblau löslichen Körper, den sie Succisteren nannten, zerlegt wurde, und den sie als möglicherweise mit dem Idrialin identisch betrachteten. Bley und Diesel[9]) erhielten bei rascher Destillation des Bernsteins einen weichen ozokeritartigen Körper. Thomson[10]) erhielt bei der trockenen Destillation des neuseeländischen Dammar (v. Dammara austr.) ein bernsteingelbes

[1]) Vogels sog. Bernsteinkampfer.

[2]) Vgl. die Anmerkung auf S. 80.

[3]) Note relat. à la mat. part. prod. dans la dist. de Succin Journ. de pharm. III (1817), p. 493. Über die Produkte der trockenen Destillation des Harzes, Liebigs Ann. 23 (1837), S. 150.

[4]) Pelletier und Walter, Destillationsprodukte des Fichtenharzes, Ann. chim. phys. 67, p. 269 und Liebig's Ann. 28 (1838), S. 296.

[5]) Es ist das Toluol (vgl. Gmelin, Handbuch, 4. Aufl. III (1859) S. 173). Pelletier und Walter sind also die Entdecker des Toluols.

[6]) Compt. rend. 1838, I, p. 460.

[7]) Ann. chim. phys. 9, p. 89 und Liebigs Ann. 48 (1843), S. 345.

[8]) So beschreibt ihn auch Vogel.

[9]) Zusammensetzung und Eigenschaften des aus Bernstein erhaltenen wachsartigen Körpers, Arch. de Pharm. (2) 55 (1848), S. 171.

[10]) Untersuchung des Harzes von Dammara australis. Lieb. Ann. 47 (1843), S. 351.

8*

Öl, das Dammarol ($C_{40}H_{28}O_3$) und bei der Destillation mit Ätzkalk das Dammaron ($C_{38}H_{30}O$). Diese Destillation mit Kalk hat Fremy[1]) zuerst systematisch durchgeführt. Ohne Kalk erhielt er bei der trockenen Destillation des Harzes[2]) ein Öl, Resinein ($C_{20}H_{30}O$), mit Kalk ein ätherartig riechendes Öl, dessen flüchtigeren Bestandteil er Resinon ($C_{10}H_{18}O$), dessen weniger flüchtigen er Resineon ($C_{29}H_{46}O$) nennt.

Bei der Destillation des Bernsteins mit Salpetersäure beobachtete Doepping,[3]) daß das Destillat Kampfer enthielt und daß man denselben durch Ausschütteln des Destillates mit Äther daraus isolieren könne und Reich[4]) fand, daß man auch bei der Destillation von Bernsteinpulver mit KOH einen Kampfer erhält und zwar einen solchen, der verschieden ist von Vogels[5]) Bernsteinkampfer,[6]) den dieser bei der trockenen Destillation des Bernsteins beobachtete, der aber kein Kampfer ist. Berthellot und Buignet,[7]) die bei der Destillation des Bernsteins mit Kali aus 1 kg Bernstein 3 g dieses Kampfers erhielten, erkannten ihn als ein Isomeres des Borneols ($C_{20}H_{18}O_2$), stellten seine Alkoholnatur fest und meinen, er sei im Bernstein wahrscheinlich als Äther vorhanden, was sich dann durch unsere Untersuchung[8]) als richtig erwiesen hat.

Mit den Destillationsprodukten des Colophoniums hat man, da dieselben bekanntlich für die Praxis sehr wichtig sind, sich auch später noch mannigfach beschäftigt. So isolierte Schiel[9]) aus der Harzessenz Colophonin ($C_{11}H_{18}O_2$), eine leichtbewegliche, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit neben Terpen (Devilles Tereben), aus dem Harzöl einen fluoreszierenden und einen nicht fluoreszierenden Körper. Tichborne[10]) studierte dann das Colophinhydrat ($C_{10}H_{44}O_3 \cdot H_2O$), das er durch Ausziehen des Verdunstungsrückstandes der Harzessenz mit

---

[1]) Distillation de quelques mat. végét. avec la chaux. Ann. de chim. 59 (1835), p. 5 und Lieb. Ann. 15 (1835), S. 277. (Er behandelte Zucker, Gummi, Stärke, Harz.)

[2]) Er sagt nicht welches — wohl Galipot (?). Den Untersuchungen Thompsons und Fremys bringt Berzelius kein großes Vertrauen entgegen (Jahresbericht 1837 und 1845).

[3]) Lieb. Ann. 49, S. 353.

[4]) Einwirkung des Kalis auf Bernstein. Arch d. Pharm. (2) 51 (1847), S. 26 und Lieb.-Kopp. Jahresbericht 1. S. 736.

[5]) Gehlens N. Journ. 5 (1805), S. 272.

[6]) Derselbe ist Robiquets und Colins wachsartige Substanz.

[7]) Compt. rend. 50, p. 606. Lieb. Ann. 115 (1860). S. 244.

[8]) Tschirch und Aweng, Ueber den Succinit. Arch. d. Pharm. 1894.

[9]) Lieb. Ann. 115 (1860), S. 96.

[10]) Chem. News 20, p. 38. Zeitschr. f. Ch. 1869, S. 631. (Jahresber. 1869, S. 786.)

Wasser und Umkristallisieren in prächtigen Prismen erhielt, die sublimierten, sich als optisch aktiv erwiesen und mit HCl eine grüne Lösung mit charakteristischem Absorptionsspektrum gaben. Das Colophonin Tichbornes erhielt auch Anderson,[1]) dann Heptylen, Terpen resp. Ditereben, das Colophen Berthelots.[2])

Soweit die trockene Destillation.

Der Untersuchung des Terpentins und Copals durch Berzelius[3]) ist schon oben gedacht worden, ebenso der Untersuchungen von Johnston, sowie H. Rose und Hess über die Coniferenharzsäuren.

Sehr interessant ist die Arbeit Cailliots über den Straßburger Terpentin[4]) wie über die Harzprodukte der Coniferen mit aufwärts gerichteten Zapfen überhaupt, den Terpentin von Abies pectinata (straßburger), A. excelsa (vogesischer) und A. balsamea (canadischer). Er fand darin ein kristallisiertes indifferentes Harz (Abietine),[5]) ein nicht kristallisiertes indifferentes in Kali unlösliches „Resinule" und endlich ein elektronegatives Harz, das er Acide abietique nannte und das Berzelius für ein Gemenge der Pinin- und Silvinsäure Unverdorbens erklärt. Denn Unverdorben isolierte aus dem Harze von Pinus Abies (neben 15% in NH_3 unlöslichen und 30% in Terpentinöl unlöslichen Harzes) 20% Silvinsäure und 40% Pininsäure.[6])

Dieser Ansicht von Berzelius widerspricht jedoch Laurent, der zunächst Unverdorbens Pinin- und Silvinsäure,[7]) dann auch das kristallisierte Animeharz[8]) untersucht hatte. Laurent[9]) hält Cailliots Abietinsäure aus Straßburger Terpentin für ein Individuum und nannte die kristallisierte Säure, welche er aus dem Bodensatze von französischem Terpentin (von Pinus maritima) isolierte Pimarsäure (nach Berzelius' Terminologie: das saure α-Harz von Pin. marit.). Er

[1]) Chem. News 20, S. 76.

[2]) Bez. der Harzessenz vgl. auch Fehlings Handwörterbuch II, S. 775 und Beilsteins Handbuch. Dort die sehr umfangreiche Literatur.

[3]) Jahresber. 7 (1828), S. 240.

[4]) Essai chimique sur les Térébenthines des Sapins à cône redressé. Journ. de pharm. 16 (1830) p. 436. Chem. Vers. über die Terpentinsorten der Tannen mit aufrechtem Zapfen. Trommsd. N. Journ. d. Pharm. 23 (2) 1831, S. 168 und Jahresber. 11 (1832), S. 273.

[5]) Bonastre stellt dies mit seinem Styracin in Parallele. Berzelius nennt es γ-Harz.

[6]) Pogg. Ann. 11 (1827), S. 27.

[7]) Ann. chim. phys. 65, p. 324; Formel = $C_{20}H_{32} \cdot O_2$.

[8]) Ebenda 66 (1837), p. 314; Formel = $C_{80}H_{64} \cdot H_2O$.

[9]) Ueber Pimarsäure, Pyromarsäure und Azomarsäure. Lieb. Ann. 34 (1840) S. 272 (auch Ann. chim. phys. 72, p. 383 und Compt rend. 1839).

erhielt die neue Säure auch aus Bordeaux-Colophon, fand sie von gleicher prozentischer Zusammensetzung wie die Silvin- und Pininsäure ($C = 79\cdot7\,\%\cdot H = 9\cdot7\,\%$) und zeigte, daß sie normale und saure Salze bildet. Bei der Destillation im verdünnten Raume erhielt er aus Pimarsäure eine prozentisch gleichzusammengesetzte kristallisierte Säure, die er Pyromarsäure nannte, bei der Fällung einer Lösung der Pimarsäure in Schwefelsäure mittelst Wasser ein Pimarsäurehydrat, mit Salpetersäure eine nicht kristallisierte stickstoffhaltige Säure, die Azomarsäure und bei der trockenen Destillation der Pimarsäure ein Öl, das Pimaron. Laurent bemerkt in dieser wichtigen Arbeit, daß nunmehr schon acht isomere Verbindungen in den verschiedenen Terpentinen nachgewiesen worden seien und daß die Verschiedenheit derselben offenbar von der Abstammung von verschiedenen Pflanzenspezies herrührt. Er vertritt im Gegensatze zu Berzelius, Rose u. a. die Ansicht, daß das Harz jedenfalls nicht aus den Ölen, sondern umgekehrt die Öle aus den Harzsäuren durch Reduktion entständen, obwohl schon damals das „Verharzen" der Öle an der Luft eine bekannte Erscheinung und die künstliche Bildung von Harzprodukten z. B. aus Terpentinöl durch oxydierende Mittel studiert war.[1]) Die Silvin- und Pimarsäure hat dann Siewert[2]) in einer sorgfältigen Studie auch optisch und kristallographisch mit einander verglichen. Er fand, daß sie nicht miteinander identisch sind, im Schmelzpunkte, in der Kristallform und dem Drehungsvermögen differieren (beide drehen links), jedoch sollen beide die gleiche Formel = $C_{40}H_{30}O_4$ besitzen. Auch Maly[3]) kommt schließlich zu dem Resultate, daß die beiden Säuren von einander verschieden sind, nachdem er in früheren

[1]) Vgl. z. B. Wiggers, Ueber d. krist. Subst. aus dem Terpentinöl. Ann. d. Chem. 33 (1840), S. 358. Ferner Blanchet u. Sell, Dumas u. a. Der erste, der die Entstehung eines Harzes aus Terpentinöl beobachtete, scheint Westrumb (Crells Annalen I, 1790) gewesen zu sein, der durch Behandeln von Terpentinöl mit Chlor ein gelbes Harz erhielt. Proust beobachtete dann, daß sich einige äther. Öle beim Stehen an der Luft in ein Harz und eine Säure (Benzoësäure oder Kampfersäure) verwandeln. Dies erfolge unter Aufnahme von O und Bildung von H_2O (Fourcroy). Thompson (Système de Chim. 4 (1818), p. 148) bemerkt dazu: „Il paraît résulter de ces faits que la résine est de l'huile volatile privée d'une portion de son hydrogène et combinée avec l'oxigène".

[2]) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 14, S. 311 und Jahresber. 1859, S. 508. Siewert vermutet, die Silvinsäure sei der Zimtsäure homolog.

[3]) Schlußuntersuchung über die Abietinsäure. Lieb. Ann. 161 (1872), S. 115; auch schon: Bemerkungen zu der Abhandlung von Duvernoy etc. Lieb. Ann. 149 (1869), S. 244.

Publikationen[1]) ebenso wie Kraut[2]) geneigt schien, die Abietinsäure mit Pimarsäure zu identifizieren und nur eine Harzsäure — nämlich Abietinsäure — in den Abietineen anzunehmen. Maly's Verdienst scheint mir darin zu bestehen, daß er die Säure des Colophoniums, die er nach Baups Vorgange Abietinsäure taufte und die wohl als die Silvinsäure früherer Autoren (Unverdorben, Rose, Trommsdorff u. a., die auch Colophonium verarbeiteten), betrachtet werden darf,[3]) klarer definierte als die früheren Forscher. Er fand bei der Analyse: C = 78,57 H = 9,52 und meinte daher, daß ihr die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ nicht zukommen könne. Maly bezeichnet die Abietinsäure ($C_{44}H_{64}O_5$ resp. $C_{88}H_{64}O_{10}$, Schmelzp. 165°)[4]) als eine zweibasische Säure. Er stellte zahlreiche Salze derselben dar und analysierte dieselben. Im Colophonium nimmt er das Anhydrit der Abietinsäure an, und dies soll auch in der Pflanze zunächst entstehen. Aus seiner Abietinsäureformel schließt er, daß die Entstehung der Harze aus dem Terpen komplizierter sein muß, als man bisher annahm. Auch er erhielt aus verharztem Terpentinöl keine Abietinsäure.

Die Pimarsäure andererseits, d. h. also die Säure, welche man aus dem französischen Galipot erhält, fand Bearbeitung durch Duvernoy,[5]) der zeigte, daß diese von Laurent entdeckte und benannte Säure in der Tat der Formel = $C_{20}H_{60}O_2$ entspricht und neben normalen auch saure Salze bildet, eine Eigentümlichkeit, die bei Harzsäuren später häufiger beobachtet wurde.[6])

Somit war die Existenz zweier Säuren in den Coniferenharzen sicher gestellt: Abietinsäure (im amerikanischen Colophon) und Pimarsäure (im französischen Galipot). Das legte natürlich den Gedanken nahe, die Harzprodukte der einzelnen Coniferen gesondert zu studieren, wie dies Unverdorben, Cailliot und Laurent bereits getan. So

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 44 und Liebigs Ann. 129 (1864), S. 94. Journ. pr. Chem. 86, S. 111, ferner Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure, Liebigs Ann. 132 (1864), S. 249.

[2]) In Gmelins Handbuch IV, 2, S. 1743.

[3]) Wahrscheinlich war jedoch die Silvinsäure der früheren Autoren weniger rein. Die ihr gegebene Formel $C_{20}H_{30}O_2$ bestätigt Maly nicht. Die Pininsäure Unverdorbens schlägt Maly vor zu streichen. — Vgl. hierzu auch Strecker, Liebigs Ann. 150 (169), S. 131.

[4]) Die Formel wurde auch durch Krauts Analysen bestätigt (Gmelins Handb. VII, 3, S. 1997 u. 1999.)

[5]) Ueber Pimarsäure und ihre Modifikationen, Liebigs Ann. 148 (1868), S. 143. Dissertation. Tübingen 1865.

[6]) Vgl. z. B. meine Untersuchungen weiter unten.

zeigte u. a. Fauré,[1]) daß sich die Harze von Pinus maritima und P. Picea verschieden gegen Magnesiumoxyd verhalten.

Eine Untersuchung des Bernsteins von Forchhammer[2]) ergab für das Succinin die Formel $C_{40}H_{64}O_4$. Den löslichen Bestandteil des Bernsteins hält er für ein Gemisch von Succinin und Bernstein-Boloretin.

Aber auch andere Terpenharze wurden untersucht.

Thomson,[3]) der das Harz von Dammara australis (aus Neuseeland) untersuchte, fand darin eine Säure, die er Dammarsäure nannte und einen neutralen Körper, das Dammaran ($C_{40}H_{62}O_6$). Die Dammarsäure, die wiederum 40 C im Molekül besitzt — er gibt ihr die Formel $C_{40}H_{62}O_7$ — leitet Thomson vom Roseschen Radikal $= C_{40}H_{60} \langle {H_2 \atop H_2}$ in der von Liebig[4]) vorgeschlagenen Form ab, d. h. durch Ersatz von 2H durch O und Absorption von Sauerstoff. Er gibt ihr also die Konstitutionsformel $= C_{40}H_{60} \langle {H_2 \atop O} \cdot O_6$. Dulk leitet jedoch aus seinen Analysen andere Formeln ab.[5]) Er fand das Dammarharz zusammengesetzt aus Dammarylsäurehydrat ($C_{45}H_{36}O_3 \cdot HO$), durch schwachen Alkohol extrahiert, Dammarylsäure ($C_{45}H_{36}O_3$), durch absol. Alkohol extrahiert, Dammaryl ($C_{45}H_{36}$), durch Äther extrahiert, Rückstand: Dammarylhydrat.

Dem Dammarharze wendeten auch Schrötter,[6]) Lucanus,[7]) Guibourt,[8]) Brandes[9]) und Bilz[10]) ihre Aufmerksamkeit zu. Letzterer bemerkt, daß es dem Bernstein sehr ähnlich zu sein scheine und

[1]) Journal de pharm. 17, p. 101, 106.

[2]) Lieb. Ann. 41 (1842), S. 47; vgl. auch Recluz, Journ. chim. med. 15, p. 276.

[3]) On the Cowdie-pine resin Phil. Mag. 23 (1843), p. 81 und Liebigs Ann. 47 (1843). S. 351.

[4]) Geigers Handb. d. Ch., 5. Aufl. von J. Liebig. Heidelberg 1843, II, S. 1069.

[5]) Dissertatio de resinis, praesertim de resina Dammarae Vratisl. 1846, auch Journ. pr. Chem. 45, S. 16. Pharm. Centralbl. 1847, S. 917.

[6]) Ueber mehrere in den Braunkohlen- und Torflagern vorkommende harzige Substanzen und deren Verhältnis zu einigen Harzen noch lebender Pflanzen. Pogg. Ann. 59, S. 37. Schrötter gibt dem Retinit die Formel $C_{12}H_{18}O$, dem Bernstein, Mastix und Elemi die Formel $C_{10}H_{16}O$, dem Fichten- und Föhrenharz die Formel $C_8H_{12}O$, dem Dammar $C_{16}H_{26}O$, dem Benzoëharz $C_{19}H_{22}O_4$.

[7]) Das Dammarharz, Schweigg. Journ. 55 (1829), S. 60.

[8]) Rev. sc. et ind. 16, S. 177.

[9]) Arch. d. Pharm. 30 (1829), 1.

[10]) Trommsd. N. J. 20, 1 (1830), S. 37.

Berzelius setzt die Frage bei, „ob nicht die flüchtige Säure Bernsteinsäure sei“.

Den ostindischen Copal studierte Filhol,[1]) der sich in seiner umfangreichen, mit zahlreichem Analysenmaterial geschmückten Arbeit der Unverdorbenschen Methode bedient, aber aus seinem Material fünf andere Harze wie Unverdorben aus afrikanischem Copal isolierte, so daß zum ersten Male die neue Methode der Scheidung der Harzbestandteile das praktische Ergebnis erzielte, daß man indischen und afrikanischen Copal als von verschiedenen Pflanzen stammend, betrachten müsse.

Muir[2]) fand in einem Kauri-Copal Benzoesäure und Bernsteinsäure. Die Analysen des Copal von Vogel d. J.[3]) brachten nichts wesentlich neues, ebenso wenig die von Schibler.[4]) Letzterer fand unter den Produkten der trockenen Destillation des afrikanischen Copals neben Copalsäure und dem Döppingschen Bernsteinöl einen Kohlenwasserstoff der Formel = $C_{20}H_{16}$.

Das von Niccolet in den Wachholderbeeren aufgefundene Harz wurde von Henry analysiert.[5])

Schwefel wurde von Baudrimont[6]) im Bernstein gefunden.

An die Coniferenharze mögen Copaiva- und die Burseraceenharze angeschlossen werden, von denen besonders das Elemi oft studiert wurde.

In einem Copaivabalsam,[7]) der über 30 Jahre bei Pelletier gestanden hatte, beobachtete dieser Kristallabscheidungen und beschreibt

---

[1]) Faits pour servir à l'histoire chimique de la résine Copal. Journ. d. pharm. 1 (1842), p. 301 und Liebigs Ann. 44 (1842), S. 323.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 7 (1874), S. 827.

[3]) Neues Jahrb. d. Pharm. 7, S. 370 (1857). Der Copal wurde ferner untersucht von Violette (Chem. Centrbl. 1863, S. 639), Wiederhold (Polyt. Notizbl. 19, S. 214), Runge, (Pogg. Ann. 32, S. 322), Draper (Chem. News 1862, p. 184), Palm (Pharm. Vierteljahrschr. 11, S. 555) u. a.

[4]) Progr. d. Aarg. Kantonsch. 1859 und Liebigs Ann. 113, S. 338.

[5]) Journ. de pharm. 17 (1831), p. 309.

[6]) Bull. soc. chim. (2) 1. p. 328. Chem. Centr. 1864, S. 671.

[7]) Bez. der älteren Arbeiten von Gerber (Recherch. sur le baume de Copahu Journ. de pharm. 16 (1830), p. 73 u. 360, Arch. d. Pharm. 30, S. 147), Stoltze (Berl. Jahrb. f. Pharm. 27 (1826), S. 179 und Berzelius' Jahresber. 8 (1829) S. 305), Durand (Buchn. Repert. 33 (1830), p. 268), Ader (Trommsd. neues Journ. der Pharm. 20 und Journ. de pharm. 1829, p. 95), Blanchet (Liebigs Ann. 7 (1833), S. 156), Lecanu, Blondeau u. Guibourt (Journ. de pharm. 1830, p. 562 und Trommsd. N. Journ. 23, 2 (1831), S. 177) vgl. Berzelius Lehrbuch, 4. Aufl. (1838), VII, S. 11.

diese Harzkristalle.[1]) Planche und Guilbert studierten dann (besonders mit Rücksicht auf praktische Fragen) die Einwirkung des Ammoniaks auf den Balsam. Copaivae[2]) und G. Schweitzer[3]) erhielt hierbei eine kristallisierte Harzsäure, die Copaivasäure (α-Copaivasäure des Berzelius).

Die kristallisierte Copaivasäure wurde dann von H. Rose[4]) und Hess[5]) analysiert. Fehling[6]) erhielt durch Umkristallisieren des Bodensatzes eines Parabalsams eine kristallisierte Säure der Formel $C_{40}H_{56}O_6$, deren Hydrat in der Zusammensetzung mit Hess' Oxysilvinsäure übereinstimmte. Ganz abweichende Resultate bekam Posselt[7]) bei einem doch zweifellos echten Balsam. Derselbe blieb mit Kali oder Ammoniak gemischt trübe, lieferte ein ätherisches Öl der Formel $C_{10}H_8$ und zwei Harze, von denen das eine (die Hauptmenge) in Alkohol löslich, nicht sauer, nicht kristallinisch, nicht in Alkalien löslich war (die Analysen entsprechen der Formel $C_{40}H_{68}O_{16}$), das andere dagegen in Alkohol unlöslich, unlöslich auch in Alkalien, löslich in Äther, nicht sauer war (die Analysen entsprechen der Formel $C_{30}H_{46}O_2$). Beide Harze waren amorph und zeigten ganz abweichende Analysenzahlen. Gar keine kristallisierbaren Säuren erhielten Bergmann, Buchheim und Bernatzik.[8])

Strauß[9]) untersuchte im Streckerschen Laboratorium den Maracaibobalsam. Er schied das Öl durch Erhitzen des Balsams mit Natronlauge ab und trennte die in großer Menge gebildete Harzseife durch Zusatz von Salmiak zur alkalischen Lösung, die Harzsäure aus dem Filtrat von den Seifen aber durch Salzsäure ab. Diese Harzsäure, die nur in geringer Menge im Balsam vorhanden war, bildete, aus Alkohol kristallisiert, Blättchen. Sie erwies sich als eine zwei-

---

[1]) Note sur la cristallisation de la résine de Capahu Journ. de pharm. 1820, p. 315.

[2]) Journ. de pharm. (2) 11 (1825), p. 228. Vgl. auch Lecanu, Blondeau und Guibourts Bericht, Journ. de pharm. 1830, p. 562 (Trommsd. N. Journ. 23, 2 (1831), S. 177).

[3]) Über das Verhalten der Ätzammoniakflüssigkeit zum Copaivabalsam und über eine kristallisierbare Verbindung des Copaivaharzes mit Ätzammoniak, Pogg. Ann. 17 (1829), S. 487 und 21, S. 172.

[4]) Pogg. Ann. 33 (1834), S. 33 und 53 (1841), S. 365.

[5]) Pogg. Ann. 46 (1839), S. 319.

[6]) Unters. eines Harzes aus dem Copaivabalsam, Liebigs Ann. 40 (1841), S. 110.

[7]) Unters. einer neuen Sorte von Bals. Copaiv., Liebigs Ann. 69 (1849), S. 67.

[8]) Prager Vierteljahrsschr. 1868, S. 240. Jahresb. d. Pharm. 1869, S. 543.

[9]) Über einige Bestandteile des Copaivabalsams, Lieb. Ann. 148 (1868), S. 148.

basische Säure der Formel $C_{22}H_{34}O_4$. Strauß, der auch ihre Salze analysierte, gab ihr den Namen Metacopaivasäure. Er fand sie in mehrfacher Beziehung mit Werners[1]) Gurjunsäure übereinstimmend. Die Hauptmenge des Harzes bildeten zwei nicht kristallisierende Säuren.

Flückiger,[2]) der auch das Drehungsvermögen der Copaivabalsame studierte, suchte die Frage zu beantworten, ob zwischen Copaivabalsam und seinen Säuren ähnliche Beziehungen bestehen wie zwischen Colophonium und der Abietinsäure. Er stellte zunächst durch Einleiten von HCl in Colophonlösung oder durch Umkristallisieren des in verdünntem Alkohol unlöslichen Colophonrückstandes kristallisierte Abietinsäure dar und ermittelte dann, daß man auf dem gleichen Wege aus Copaivabalsam keine Copaivasäure erhalten kann. Er schüttelte daher den Balsam mit conc. Ammonkarbonat und zerlegte die Seife mit Essigsäure. In gleicher Weise gewann er aus Maracaibobalsam die Metacopaivasäure von Strauß.

Das Copaivaöl wurde auch von Soubeiran und Capitaine[3]) studiert.

Weitere Untersuchungen stammen von Vigne,[4]) der einen Balsam von Sainte Marthe in Händen hatte, von Simon,[5]) Stöckhardt,[6]) Procter,[7]) Ulex[8]) u. a.

Dem merkwürdigen Verhalten der Coniferenbalsame und des Copaivabalsams zu Magnesia haben Unverdorben, Berzelius,[9]) Vigne,[10]) Fauré,[11]) ein anonymer Herr F. (sowie die über die Arbeit desselben referierenden Lecanu, Blondeau und Guibourt[12]) Untersuchungen gewidmet.

---

[1]) Jahresber. 1862, S. 461, Chem. Centralbl. 1863, S. 202.

[2]) Journ. pr. Chem. 101, S. 235, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 16, S. 492. Zeitschr. anal. Chem. 6, S. 489.

[3]) Pharm. Centralbl. 1840, S. 173. Journ. de pharm. 1840, p. 1.

[4]) Journ. de pharm. 1842, S. 52.

[5]) Arch. d. Pharm. 38 (1844), S. 156.

[6]) Pharm. Centralbl. 1844, S. 466.

[7]) Pharm. Journ. 10 (1850), p. 603.

[8]) Arch. d. Pharm. 1853, S. 14.

[9]) Lehrbuch, 4. Aufl., VII, S. 14.

[10]) Journ. d. pharm. 1842, p. 52. Dort auch eine Reihe anderer Beobachtungen.

[11]) Observation sur la solidific. de la térébenthine pourvue de son huile essentielle par la magnésie calcinée et sur les divers degrés de consistence que cet oxide donne avec baume de Copahu. Journ. de pharm. 17 (1831), p. 101. 106.

[12]) Journ. de pharm. 1830, p. 562 und Trommsd. N. Journ. 23, 2 (1831), S. 177.

Das Verhalten zu Salzbasen hat Berzelius,[1]) das zu Kalkhydrat Thierry[2]) studiert. Zahlreiche andere Studien des Copaivabalsams[3]) dienen mehr praktischen Zwecken.

Als allgemeines Ergebnis darf auch beim Copaivabalsam die Erkenntnis betrachtet werden, daß er in einheitlicher Zusammensetzung nicht vorkommt und bald größere Mengen leicht kristallisierender Harzsäuren, bald hauptsächlich amorphe Körper enthält.

Die Burseraceenharze haben bessere Ergebnisse erzielt.

Leider ist die botanische Provenienz der einzelnen Harzprodukte gänzlich unsicher. Wir kennen z. B. noch heute nicht sicher die Herkunft der meisten Elemisorten.

Über das ostindische Elemi findet sich schon bei Neumann[4]) eine Analyse und über dieses wie das westindische berichtet Pfaff,[5]) besonders gestützt auf Hoffmanns[6]) und Trommsdorffs[7]) Beobachtungen. Ebenso findet sich über Myrrhe, Mastix und Weihrauch bei Pfaff manch interessante Notiz. Der Untersuchung der Myrrhe durch Brandes,[8]) Jänike,[9]) Braconnot[10]) und Pelletier[11]) ist schon oben gedacht, den Opobalsamum studierten Trommsdorff[12]) und Bonastre,[13]) besonders aber haben Bonastres Elemistudien[14]) manches interessante Detail ergeben. Derselbe fand in Wintera-, Amyris- und Bursera-Elemis (Arbol a brea, Alouchi und anderen Harzen) kristallinische Sous-résines, und auch Baup[15]) berichtet von der Auffindung

[1]) Lehrbuch S. 42.

[2]) Journ. de pharm. 1842, p. 310. Journ. chim. phys. 1, p. 310. Jahresber. 23 (1844), S. 459.

[3]) Oberndörffer, Arch. d. Pharm. 45, S. 172, Procter, Pharm. Centr. 1851, S. 590, Stöckhardt, ebenda 1844, S. 466, Ulex, ebenda 1853, S. 176.

[4]) Chym. med. (1751) II (2), p. 403. Neumann gibt Analysen folgender Harze: Benzoe, Asa foetida, Perubalsam, Ammoniacum, Anime, Bdellium, Elemi, Euphorbium, Galbanum, Gutti, Hedera, Lacc, Mastix, Olibanum, Opopanax, Sagapen, Tacamahac, Terpentin.

[5]) System d. Mat. med.; vgl. im übrigen oben S. 83.

[6]) Taschenb. f. Scheidekünstler 1787, S. 158.

[7]) Trommsd. Journ. 3, 1, S. 121.

[8]) Taschenb. f. Scheidek. 40 (1819), S. 51.

[9]) Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 1816, S. 240.

[10]) Trommsd. Journ. 18, S. 183. Ann. chim. 68, p. 18.

[11]) Ann. chim. 8, p. 38.

[12]) Alm. f. Scheidekünstler 1819, S. 286.

[13]) Journ. de pharm. 18, p. 94 u. 333. Jahresber. 13 (1834), S. 299.

[14]) Journ. de pharm. (2) 9 (1823), p. 178, ebenda (2) 10 (1824), p. 1 u. 193

[15]) Ann. chim. phys. 31 (1826), p. 108; vgl. oben S. 103.

von Kristallen im Manila-Arbol a brea-Harze (Brein) und in dem Harze von Amyris elemifera (Elemin). Henry und Plisson[1]) analysierten dann das Amyrin, Ceroxylin, das Sousrésine des Alouchi- und Arbol a brea-Harzes, und auch Rose[2]) und Hess[3]) haben zahlreiche Analysen von kristallinischen Elemi- und Animeharzen ausgeführt; von angeblichen Reinharzen des Mastix, Olibanum, Elemi und Bdellium auch Johnston,[4]) von Bdellium Pelletier[5]) Bley und Diesel,[6]) Flückiger,[7]) Richard[8]) u. a., von dem Brean und Icican aus Icicaharz Scribe,[9]) von der Calophyllumharzsäure Lewy,[10]) von Myrrha Ruickolt,[11]) Planche[12]) und Brückner,[13]) von dem Harze von Canarium commune (Arbol a brea) dann auch Baup,[14]) welches Harz bereits früher (s. oben) unter anderem auch von Maujean[15]) und Dumas[16]) studiert worden war. Baup isolierte aus demselben vier kristallisierte (von ihm auch kristallographisch gut bestimmte) Produkte: Amyrin (Schmelzpunkt 174°), Breïn (Schmelzp. 187°), Bryoïdin (Schmelzp. 135°), Breïdin (Schmelzp. 100°). Von diesen ging bei Behandeln der Droge mit 85° Alkohol nicht in Lösung das Amyrin, in Lösung gingen die übrigen drei, von diesen kristallisierte das Bryoïdin aus wässeriger Lösung und sublimierte moosartig, auch Breïdin sublimierte. Aus Elemiharz erhielt Baup nur Amyrin und das dem Breïn vergleichbare Elemin (Schmelzp. 200.°)

---

1) Journ. de pharm. 17, p. 450.

2) Poggend. Ann. 33 (1834), S. 33 u. 53 (1841), S. 365 und Liebig's Ann. 13 (1835), S. 174 und 32 (1839), S. 297.

3) Liebigs Ann. 29 (1839), S. 135. Pogg. Ann. 46 (1839), S. 319 und 49 (1840), S. 219; vgl. oben S. 106.

4) Liebigs Ann. 44 (1840), S. 328.

5) Bull. pharm. 4, p. 52.

6) Arch. d. Pharm. (2) 43, S. 304.

7) Schweiz. Wochenschr. 1869.

8) Journ. chim. med. 9, p. 347. Lieb. Ann. 7 (1833), S. 320.

9) Compt. rend. 19, p. 129. Liebigs Ann. 52, S. 405. Ann. chim. phys. 13, p. 166. Jahresber. 26 (1847), S. 680.

10) Ann. chim. phys. 10, p. 380.

11) Arch. d. Pharm. (2) 41 (1845), 1. Er analysierte unreine, ölhaltige Harze.

12) Journ. ph. 26, p. 500. Lieb. Ann. 37, S. 121.

13) Neues Rep. Pharm. 16, S. 76.

14) Journ. de pharm. (3) 20, p. 321. Journ. pr. Chem. 55, S. 83. Liebigs Ann. 80, S. 312.

15) Journ. de pharm. 9, p. 45.

16) Journ. chim. med. (2) 1, p. 309. Berz. Jahresber. 16 S. 256.

Die Gummis der Burseraceenharze studierte Hekmeijer,[1]) das Anime verschiedene Forscher[2]).

Eine dritte Gruppe von Untersuchungen betrifft die Benzharze und Balsame. Diese Untersuchungen, so wichtig sie für die Erkenntnis der Zusammensetzung dieser Produkte wurden, haben zur Erschließung der Natur der Harze nichts Wesentliches beigetragen; denn sie betreffen so gut wie ausschließlich Beimengungen. Sie gruppieren sich um das Styracin (resp. den Storax) und das Cinnameïn (resp. den Perubalsam).

Das Styracin, von Bonastre als kristallinischer Bodensatz in alkoholischer Styraxtinktur entdeckt[3]) und benannt und von ihm dann auch in der sogen. flüssigen Ambra, dem Balsam von Liquidambar styraciflua L. zu 24⁰/₀ aufgefunden,[4]) wurde zuerst von Henry analysiert.[5]) Dann studierte es Simon[6]) gelegentlich seiner schönen Untersuchung des Styrax,[7]) durch die er feststellte, daß die Säure des Storax, wie schon Liebig vermutete, Zimtsäure[8]) und nicht Benzoësäure ist, daß dieselbe mit Kalk destilliert das dem Benzin ähnliche Cinnamomin liefert, während das „ätherische Öl“, welches man erhielt, wenn man Storax mit Wasser und Soda destilliert,[9]) durch Fraktionierung aus dem Chlorzinkbade in noch dünneres Ol, das er Styrol nannte und einen festen Rückstand, den er Styroloxyd taufte, gespalten werden kann. Simon stellte eine Formel des Styracins auf ($C_{24}H_{22}O_2$), bestimmte den Schmelzpunkt zu 40⁰ und zeigte, daß es oxydiert Benzaldehyd liefert, durch Destillieren mit Ätzkali aber in Zimtsäure und „ein schweres ätherisches Öl“, das Styracon, gespalten wird.

[1]) Scheikund. Verhandl. II, 2 St. Onderz. 167, Berzel. Jahresber. 1858, S. 482.

[2]) Paoli, Brugn. Giorn. 16, p. 187, 325. Trommsd. N. J. 9 (1) 40 u. 61. Laurent, Ann. chim. phys. 66, p. 314. Manzini, Journ. de pharm. 27, p. 752. Hancock, Ed. N. J. of sc. 1, p. 240.

[3]) Journ. de pharm. 13 (1827), p. 149.

[4]) Analys. d. amerikan. Copalmbalsams, auch flüssiges Ambra (Liquidamb. styraciflua L.) genannt. Journ. de pharm. 17 (1831), p. 338 und Trommsdorffs N. Journ. 24, 2 (1832), S. 236. Mag. f. Pharm. 36, S. 90. Journ. de pharm. 16 (1830), p. 88.

[5]) Journ. de pharm. 17 (1831), p. 338.

[6]) Ueber den flüssigen Storax. Liebigs Ann. 31 (1839), S. 265.

[7]) Bez. der früheren Untersuchung des Styrax, vgl. S. 82. Ueber festen Storax vgl. Lepage, Journ. chim. med. 18, p. 727. Reinsch, Repert. 63, S. 289. Bonastre, Trommsd. N. J. 21 (2), S. 242.

[8]) Marchands Analyse (Journ. f. pr. Ch. 16, S. 60) und G. Roses kristallographische Bestimmung bestätigte dies.

[9]) Dasselbe war schon von Henry und Plisson analysiert worden. (Journ. de pharm. 18, p. 451).

Blyth und A. W. Hoffmann[1]) untersuchten dann im Liebigschen Laboratorium das Styrol Simons weiter. Sie fanden, daß es dem Benzol ähnlich ist und sich an Devilles Benzoën aus Tolubalsam (dem Toluine des Berzelius, unserem Toluol) anreiht. Sie studierten sein Verhalten, gaben ihm die Formel $C_{16}H_8$ und hielten es nicht für identisch mit dem Cinnamol (Cinnamomin, Cinnamen), das Simon und Marchand bei der Destillation der Zimtsäure mit Ätzkalk erhalten und das Herzog[2]), Mitscherlich[3]) und Gerhardt und Cahours[4]) studiert hatten, dagegen hielten sie das Draconyl, das Glénard und Bondault[5]) bei der Destillation des Drachenblutes (aus Dracyl) erhalten hatten, für Metastyrol, denn Drachenblut liefere auch Styrol. Mit dem Metastyrol beschäftigte sich dann Kowalewsky.[6]) Er erhielt es durch Erhitzen des aus Styrax nach besonderem Verfahren dargestellten Styrol auf 150—200°, fand es aber auch im Styrax selbst. Da es aber nunmehr schon zum guten Tone gehörte, daß jeder, der ein Harz oder einen Harzbestandteil untersuchte, eine Harztheorie aufstellte, so setzte Kowalewsky seiner Studie auch eine entsprechende Bemerkung bei. Da Metastyrol im hohen Grade die physikalische Beschaffenheit der Harze hat, so vermute er, „daß dasselbe einen Bestandteil noch anderer sogen. Harze ausmacht, vielleicht sogar wesentlich zu deren Zusammensetzung beiträgt".

Kopp[7]) fand dann, daß der Körper, den man bei der Destillation des zimtsauren Kupferoxyds erhält, mit dem Styrol aus Styrax doch identisch ist und Hempel[8]) wollte das Styrol demgemäß in Cinnamol umtaufen. Berzelius meint: „Dieser Vorschlag verdient keine Berücksichtigung" — und er fand sie denn auch nicht.

Scharling[9]) erhielt kurze Zeit darauf Simons Styracon, das ihm die Xanthonsäurereaktion gab, auch bei der Destillation des Styrax mit Kali, aber erst die schönen Arbeiten von Toël[10]) und

---

[1]) Ueber das Styrol und einige seiner Zersetzungsprodukte, Liebigs Ann. 53 (1845), S. 289.

[2]) Arch. d. Pharm. (2) 20, S. 167.

[3]) Monatsber. d. Berl. Akad. und Lehrb. IV. Aufl., I, S. 179.

[4]) Ann. chim. phys. (3) 1, p. 60. Liebigs Ann. 38, S. 96.

[5]) Journ. de pharm. (3) 6, p. 250 und 1, p. 274. Auch Liebigs Ann. 48, S. 343, ferner Arch. d. Pharm. 39 (1844), S. 324 und 43 (1845), S. 347.

[6]) Ueber das Vorkommen des Metastyrols, Liebigs Ann. 120 (1861), S. 66.

[7]) Journ. pr. Chem. 37, S. 280.

[8]) Liebigs Ann. 59, S. 316.

[9]) Chem. Gaz. 1849, p. 417. Oversigt over det danske vidensk selskabs. Forh. 1849, 9 und Liebigs Ann. 74, S. 230.

[10]) Ueber das Styracin, Liebigs Ann. 70 (1849), S. 1.

Strecker[1]) klärten die Konstitution des Styracins auf. Toël stellte im Wöhlerschen Laboratorium fest, daß das Styracin „den Fetten analog zusammengesetzt, nämlich eine gepaarte Zimtsäureverbindung ist“. Er destillierte dasselbe, nachdem er es in völlig reinem Zustande dargestellt, mit Kali und zerlegte es in Styron und Zimtsäure und Strecker zeigte dann, daß das Styron (Styracin, Styracol) der Alkohol der Zimtsäure ist und daß das Styracin ($C_{36}H_{16}O_4$), der Zimtsäurezimtester, sich in Zimtsäure und Zimtalkohol zerlegen läßt — und zwar unter Aufnahme von Wasser. Das Styracin war der erste aromatische Säureäther (Ester), der in einem Pflanzenstoffe aufgefunden wurde und einer der ersten Ester überhaupt, mit dem man bekannt wurde. Strecker sagt von ihm, obwohl er den Fetten nahestehe, stehe er doch in noch innigerer Beziehung zu den gepaarten Alkoholverbindungen, die man aus dem Wachse und Wallrath erhalten habe. Julius Wolff[2]) wandelte dann das Styron in Zimtsäure um und zeigte, daß es mit starken Oxydationsmitteln Bittermandelöl lieferte. Scharling[3]) studierte seine Gewichtsvermehrung an der Luft. Auch Romdohr[4]) beschäftigte sich mit dem Körper. Styracin ist nicht immer kristallinisch zu erhalten, sondern bildet bisweilen nur Tropfen. Kopp[5]) hielt diese letzteren für eine besondere Modifikation.

Diese Studien haben, so förderlich sie auch für die Entwicklung der organischen Chemie waren, doch für die Erkenntnis der eigentlichen Harze nichts beigetragen, denn sie betrafen Beimengungen. Welchen Standpunkt man damals den Harzen gegenüber einnahm, erhellt am besten aus einer Bemerkung Simons, welcher sagt: „nachdem diese Körper (Zimtsäure, Styracin usw.) abgeschieden, bleibt ein Harz, welches weiter kein Interesse darbietet“. Man legte es beiseite.

Auch die Untersuchungen des Perubalsams, speziell die des Cinnameïns haben für die Chemie der Harze wenig ergeben. Sie knüpfen an die älteren Untersuchungen des Perubalsams von Dulong[6]) an, der die wertvolle Beobachtung gemacht hatte, daß sich die Balsamharze (und Guajac) mit conc. Schwefelsäure rot färben, nicht

[1]) Ueber die Konstitution des Styracins ebenda S. 10 und 74, S. 112.

[2]) Ueber das Styracin, Liebigs Ann. 75 (1850) S. 297.

[3]) Liebigs Ann. 97 (1856), S. 68.

[4]) Zeitschr. Pharm. 1858, S. 113. Jahresber. 1858, S. 416.

[5]) Compt. rend. trav. chim. p. G. et L., 1850, p. 162. Liebigs Ann. 76 (1850), S. 357.

[6]) Ex. chim. de la résine des baumes. Journ. de pharm. (2), 12 (1826), p. 33.

die Terpen- und Gummiharze, und besonders Stoltze,[1]) der im Perubalsam 69% eines fetten Öles gefunden hatte, das aber schon dadurch wesentlich von Fetten, flüchtigen und brenzlichen Ölen verschieden ist, daß es „Benzoësäure" liefert. Das „Perubalsamöl" ist dann vielfach Gegenstand der Untersuchung geworden. Zunächst erhielt es Richter.[2]) Derselbe behandelte den Perubalsam mit starker Kalilauge (1 : 1) und löste die gebildete Harzseife in Wasser. Er erhielt ein aromatisch riechendes Öl, welches er durch Behandeln mit zwei Teilen 75% Alkohol in ein leichtes Öl, Myriospermin, und in ein schweres, das Myroxylin (oder Myroxyl), zerlegte. In der alkalischen Flüssigkeit fand er Benzoësäure, Myroxylinsäure, Myriosperminsäure (von Plantamour als Zimtsäure erkannt), α-Perubalsamharz, β-Perubalsamharz, Myroxoïn, Perubalsamaromin. Das Myriospermin schildert er als stark lichtbrechend, spez. Gew. 1,09; mit alkoholischem Kali verseift, gibt es Myriosperminsäure und Harz. Das Myroxylin erhielt er als einen talgähnlichen, blumenkohlähnlich kristallisierenden Körper, der durch Verseifung Myroxylinsäure und Harz gab. α- und β-Perubalsamharz unterschied er durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol. Myriosperminsäure und Myroxylinsäure (letztere wohl ein Gemisch von Benzoësäure mit Zimtsäure) geben mit rauchender Salpetersäure Bittermandelgeruch. Alle diese Körper wurden nicht näher charakterisiert. Schon zu jener Zeit wurde ihnen wenig Vertrauen entgegengebracht.[3])

Plantamour[4]) stellte dann in Liebigs Laboratorium das Perubalsamöl nach Richters Methode dar, d. h. er schied es mit Kalihydrat ab. Er gibt ihm die Formel $C_{16}H_{15}O_2$ und erhielt bei der Verseifung Zimtsäure und ein farbloses Öl. Frémy[5]) hat dann gelegentlich seiner Studie über die Balsame vornehmlich dem Perubalsam seine Aufmerksamkeit geschenkt. Auch er trennte das Perubalsamöl mit Kali ab. Gereinigt nennt er es Cinnameïn. Er gibt ihm die Formel $C_{54}H_{52}O_8$ und zerlegte es durch starkes Kali in Zimtsäure, die er durch die Elementaranalyse identifizierte, und in eine ölartige Materie, der er den Namen Peruvin und die Formel $C_{18}H_{24}O_2$ gab. Frémy vergleicht die Verseifung des Cinnameïns mit der Verseifung der Fette. Er erhielt beim weiteren Studium des

[1]) Journ. de chim. méd. p. 137, auch Jahresber. 6 (1827), S. 267.

[2]) Journ. f. pr. Chem. (1) 13 (1838), S. 167.

[3]) Vgl. z. B. Buchners Repert. 65 (1839), S. 298.

[4]) Ueber den Perubalsam. Liebigs Ann. 27 (1838), S. 329.

[5]) Unters. über die chem. Eigenschaften der Balsame, Liebigs Ann. 30 (1839), S. 324. Ann. chim. phys. 70, p. 150.

Cinnameïns eine Reihe überraschender Resultate. Besonders merkwürdig erschien es ihm, daß man durch conc. Schwefelsäure das Cinnameïn in eine harzige Masse verwandeln kann, die sich bei der Elementaranalyse als Cinnameïn + 4 H_2O erweist, also der Formel $C_{54}H_{60}O_{12}$ entspricht und daß auch das Perubalsamharz eben diese Formel $C_{54}H_{60}O_{12}$ zeigt. Selbstverständlich knüpft er an diese Beobachtung eine Theorie der Harzbildung. Er sagt: „Die Bildung eines Harzes durch Wasseraufnahme des Cinnameïns könnte zur Erklärung der wahrscheinlichen Bildung der Harze in den Balsamen dienen." „Ich habe", sagt er an anderer Stelle, „dahin gestrebt, aufzufinden, unter welchen Umständen sich die in den Balsamen präexistierende Säure erzeugt, aus welchem Körper sie entsteht und wie sich das Harz bildet, welchem man in fast allen Balsamen begegnet."

Nicht bei jedem Balsam erhielt er aus dem Perubalsamöl auch noch das kristallinische Metacinnameïn ($C_{18}H_6O_2$ = Cinnamylwasserstoff). Er bemerkt daher: „Die Balsame sind keine Körper von bleibender Beschaffenheit", und dies ist eins seiner wichtigsten Ergebnisse. Die freie Säure des Balsams erkannte er als Zimtsäure und auch Robiquets Kristalle, die sich aus dem Balsam absetzen, hält er dafür. Bezüglich des Harzes vertrat er die Ansicht, daß es bei allen Balsamen dasselbe sei, und er teilte daher die Balsame (im Sinne der Franzosen) ein in solche, welche Harz und Benzoësäure (Benzoë), und in solche, die dasselbe harzartige Prinzip und Zimtsäure enthalten (Peru- und Tolubalsam).

Plantamour[1]) setzte daraufhin seine Untersuchungen fort. Er erhielt niemals Metacinnameïn, isolierte aus dem bei der Verseifung des Cinnameïns (dem er die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ gibt) übergehenden Peruvin Frémys zwei Substanzen, darunter zimtsaures Äthyloxyd, und aus dem Retorteninhalt neben Zimtsäure eine neue, der Benzoësäure äußerst ähnliche Säure, die „Kohlenbenzoësäure" = $C_{15}H_{12}O_4$, deren Salze er studierte und mit den Benzoaten verglich.[2])

Kopp[3]) erklärte dann das Cinnameïn Frémys für Styracin und zwar für die flüssige Modifikation, das Metacinnameïn für die feste Modifikation des Styracins, und das Peruvin Frémys für Styron (also für Zimtalkohol). Das war aber gründlich daneben geschossen.

[1]) Weitere Untersuch. über den Perubalsam Liebigs Ann. 30 (1839), S. 341.

[2]) Es handelt sich hier wahrscheinlich um mit Zimtsäure verunreinigte Benzoësäure oder um eine Form der Doppelverbindung: Zimtbenzoësäure.

[3]) Comp. rend. trav. de Chim. G. et L. 1850, p. 162. Lieb. Ann. 76 (1850), S. 357.

Scharling[1]) erhielt bei der Destillation des Perubalsams (eines Stoffes, „dessen Ungleichartigkeit schon aus der Art und Weise wie er gewonnen wird, hervorzugehen scheint“) mit Kali zwei Öle, die beide mit KOH und CS_2 eine feste Masse geben, die mit Kupferoxydsalzen die Xanthonsäurereaktion zeigt. Später[2]) untersuchte er dann auch das Perubalsamöl, das er mit Soda und Wasserdampf abgeschieden hatte. Durch Verseifen des Cinnameïns mit Kali erhielt er wie Frémy Peruvin und Zimtsäure, die er mit Salzsäure wieder paarte. Das Peruvin erkannte er als den zum Benzaldehyd und der Benzoësäure gehörigen Alkohol, d. h. als Benzylalkohol. Ein anderer Perubalsam enthielt aber ein ganz anderes Cinnameïn, das verseift ein isomeres Peruvin lieferte.

Auch durch diese Untersuchung war also die Ungleichartigkeit der Handelsprodukte des Perubalsams erwiesen. Styracin fand Scharling im Perubalsam nicht. Er konnte also Kopps Deutungen nicht acceptieren. Kraut[3]) hält die von Scharling für das Cinnameïn aufgestellte Formel $C_{32} H_{14} O_4$ für die richtige und den Körper für zimtsauren Benzylalkohol, das Peruvin für (mit Toluol verunreinigten) Benzylalkohol, Plantamours Zimmtsäureäthyläther für Benzylalkohol, Plantamours Kohlenbenzoësäure für Kopps amorphe Benzoësäure und Frémys Metacinnameïn für Styracin. Diese Ansicht teilte Strecker. Später schlug Kraut dann ein neues Verfahren zur Isolierung des Cinnameïns vor.[4]) Er schüttelte den Balsam mit Natronlauge und Äther, zog von der ätherischen Lösung den Äther ab, trocknete den Rückstand im Wasserstoffstrome und destillierte das Öl im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck. Er erhielt neben Benzylalkohol und Zimtsäurebenzylester als weit überwiegenden Hauptbestandteil: Benzoësäure-Benzylester,[5]) der von ihm kristallisiert erhalten werden konnte (wie auch Cannizzaro ihn erhielt), niemals aber Zimtalkohol, so daß das Vorhandensein von Styracin in seinem Balsam ausgeschlossen war. Ganz richtig bemerkt Kraut, daß die von anderen Autoren untersuchten Perubalsamöle reicher an Zimtsäure-Benzylester gewesen sein müssen wie das von ihm untersuchte,

[1]) Chem. Gaz. 1849, p. 417. Liebigs Ann. 74, S. 230.

[2]) Beiträge zur Beleuchtung derjenigen chemischen Verhältnisse, welche bei den im Handel vorkommenden Balsamen stattfinden. Kön. Gesellsch. der Wissensch. Kopenhagen 1856, in Liebigs Ann. 97 (1856), S. 168.

[3]) Liebigs Ann. 107, S. 208.

[4]) Liebigs Ann. 152, S. 129. Ber. d. chem. Gesellsch. 1869, S. 180; auch Chem. Centralbl. 1869. S. 904. Arch. d. Ph. 141, S. 113.

[5]) Dies stimmt ganz mit meinen Untersuchungen des 1894er Balsams.

9*

d. h. mit anderen Worten: der Balsam hat eine wechselnde Zusammensetzung.

Grimaux,[1]) der den Zimtsäure-Benzylester in reiner Form kristallisiert synthetisch darstellte, hält das Metacinnameïn Frémys für diese Verbindung.

Wieder zu anderen Ergebnissen kamen Delafontaine[2]) und Kachler.[3]) Delafontaine hält das Cinnameïn für ein Gemisch von Zimtsäure-Benzyläther und Zimtsäure-Zimtäther: die Verseifung lieferte ihm Zimtsäure, Zimtalkohol und Benzylalkohol, und Kachler, der aus Cinnameïn Stilben in Kristallen isolierte, fand, daß sein Perubalsamöl vorwiegend nur aus Zimtsäure-Benzylester bestand. Er fand in der bei der Verseifung abgespaltenen Zimtsäure zwar auch etwas Benzoësäure, meint aber, daß dieselbe durch Oxydation aus dem Benzylalkohol entstanden und nicht präformiert im Cinnameïn enthalten sei.

So standen sich denn Ende der sechziger Jahre des XIX. Jahrhunderts zwei scheinbar unvereinbare Anschauungen gegenüber. Die einen erklärten den Zimtsäure-Benzylester, die anderen den Benzoësäure-Benzylester für den Hauptbestandteil des Cinnameïns. Aufgeklärt wurde der Widerspruch auch durch Himly[4]) nicht, dessen Behauptung, er habe ein neues, höchst interessantes Radikal Peruyl entdeckt, „das die Rolle eines Alkohols spielt, die schönste aller bisher bekannten organischen Schwefelverbindungen ($C_{26}H_{14}S_2$) liefert und Aufschluß über die wahre Beschaffenheit des Cinnameïns und Peruvins, sowie die ganze Konstitution des Perubalsams im Widerspruche mit den jetzt herrschenden Ansichten gibt", wie es scheint, niemals durch Belege gestützt wurde. Der „Aufschluß über die ganze Konstitution des Perubalsams" ist ausgeblieben.

Der einzig zulässige Schluß scheint mir der zu sein, daß der Perubalsam keine gleichmäßige Zusammensetzung

---

[1]) Compt. rend. 67, p. 1049. Journ. pr. Chem. 107, S. 127. Er gibt den Schmelzpunkt zu 30° an und bemerkt, daß er nur im Vacuum unzersetzt destilliere. Für den Benzoësäure-Benzylester finde ich (Beilstein, Handbuch II, S. 1143) die Angaben: fest: Schmelzp. unter 20°, Siedep. 345°, flüssig: Siedep. 323—324° (corr.). (Vgl. auch Cannizzaro briefliche Mitteilung in Gmelins Handbuch, 4. Aufl., III (1851), S. 40 und Claisen. Ber. der d. chem. Gesellsch. 20, S. 647).

[2]) Zeitschr. für Chemie, N. F. 5. S. 156. N. arch. ph. nat. 33, p. 311. Pharm. Jahresber. 1869, S. 142.

[3]) Sitzungsber. der Wiener Akad. 59 (2), S. 523. Ber. d. d. chem. Ges. 1869, S 512. Journ. pr. Chem. 107, S. 307.

[4]) Aufz. der im chemischen Laboratorium zu Kiel vorgenommenen Arbeiten, abgedruckt in Liebigs Ann. 152, S. 130.

besitzt und das Cinnameïn bald Benzoësäure-Benzylester, bald Zimtsäure-Benzylester als Hauptbestandteil enthält.[1])

Ich habe auch nur deshalb so lange gerade bei diesem Produkte verweilt, weil ich glaube, daß es kein schöneres Beispiel gibt, um zu zeigen, daß die Sekrete, wie schon Berzelius bemerkt, nicht einheitlich zusammengesetzte Substanzen stets gleicher Beschaffenheit sind.

Daß das freiwillig aus dem Perubalsambaum austretende Harz ganz anders zusammengesetzt ist wie das den Perubalsam bildende Produkt tiefgreifender Verwundung des Baumes, zeigte bereits Attfield.[2])

Über die Harze des Perubalsams haben die Untersuchungen wenig ergeben, wie denn überhaupt der ganze Cinnameïnstreit für die Erkenntnis der Harze als solcher ohne Bedeutung war. Denn es handelt sich beim Cinnameïn ja doch nur um eine Beimengung, einen Begleiter der eigentlichen Harzsubstanz. Doch sei erwähnt, daß Scharling bei der trockenen Destillation des Perubalsamharzes Methylalkohol und Styrol erhielt.

Etwas ergiebiger für die Chemie der Harze war die Untersuchung des Tolubalsams, der Benzoë, des Drachenblutes und des Acaroid.

Beim Tolubalsam drehte sich freilich der Streit auch zumeist um „das Cinnameïn des Tolubalsams“, dann um die „freie Säure“, d. h. auch hier vornehmlich um Beimengungen des Harzes, doch tritt die Betrachtung des Harzes doch naturgemäß mehr in den Vordergrund.[3])

Frémy[4]) ist der Ansicht, daß das Öl auch hier Cinnameïn sei, die freie Säure hielt er für Zimtsäure. Das Harz betrachtet er, obwohl es ganz andere Analysenzahlen liefert, doch als mit dem des Perubalsams identisch, den Tolubalsam selbst als vollständig verharzten Perubalsam.

Sehr wichtig nicht nur für die Pharmakochemie, sondern auch für die reine Chemie wurde die schöne Untersuchung Devilles,[5]) gelegentlich deren derselbe das Toluol auffand. Deville destillierte

---

[1]) Daß bei innerlicher Darreichung von Perubalsam im Harne Hippursäure auftritt, stellten Wöhler und Frerichs (Liebigs Ann. 65 (1848), S. 335) fest.

[2]) Pharm. Journ. Transact. (2) 5, p. 248.

[3]) Vgl. z. B. Martin, Pharm. Vierteljahrsschr. 14, S. 110.

[4]) Compt. rend. 1838. Ann. chim. phys. 70, p. 150. Liebigs Ann. 30 (1839), S. 324.

[5]) Ann. chim. phys. (3) 3. 1841, p. 151 und Liebigs Ann. 44, S. 304. Jahresbericht 22 (1843).

zunächst mit Wasser das „Öl" ab. In demselben fand er Tolén ($C_{24}H_{36}$), wenig Benzoësäure und „Cinnamein". Von letzterem sagt er, es enthält „viel Benzoësäure, aber wenig Zimmtsäure".[1] Das übrigbleibende, nach Vanille riechende Harz hält er für eine homogene Substanz ($= C_{18}H_{20}O_5$), destilliert er dasselbe dann weiter (trocken), so geht es zunächst in eine zähe Flüssigkeit über, die kristallinisch wird und viel Benzoësäure und wenig Zimtsäure enthält, dann ein leichtes Öl, welches rektifiziert ein wohl charakterisiertes, von Deville gut studiertes Liquidum von Benzolgeruch, dem Siedepunkt 108^0 und der Formel $C_{14}H_{16}$ lieferte, welches der Forscher Benzoën nannte, das aber Berzelius sofort in Toluin umtaufte,[2] das wir aber jetzt (entsprechend der Bildung des Wortes Benzol) Toluol nennen. Deville erkannte, daß es mit Pelletier-Walters Harznaphta oder Retinaphta die gleiche Zusammensetzung besitzt.[3]

Die Harze hat Deville nicht näher untersucht. Kopp[4]) fand auch Tolen, dem er aber die Formel $C_{10}H_8$ gibt, dann freie Zimtsäure und zwei Harze. Er bestreitet die Anwesenheit der Benzoësäure und des Cinnameïns. Aus dem Harze isolierte er zwei Komponenten: alkohollösliches α-Harz ($C_{36}H_{19}O_8$) und in Alkohol schwerlösliches β-Harz ($C_{18}H_{10}O_5$), die sich auch durch ihr Verhalten zu Schwefelsäure unterschieden. Da er zu beobachten glaubte, daß das α-Harz in alkoholischer Lösung an der Luft in β-Harz übergeht, so meint er (denn eine Harzbildungstheorie muß aufgestellt werden), daß

---

[1]) Dies stimmt ganz mit meinen Untersuchungen des 1894er Balsams.

[2]) Berzelius bemerkt (Jahresbericht 22): „Es ist nicht leicht gute Namen zu geben, und sie verdienen weit mehr Nachdenken, als viele Namengeber darauf verwenden wollen; vor allem muss man sich Prinzipien festgestellt haben, wonach Namen gebildet werden sollen. — Ich habe schon (K. Vet. Acad. Handb. 1838, p. 89) die Prinzipien angegeben, welche meiner Meinung nach befolgt werden müssen. — Zufolge dieses kann der Name von Benzoë keinem anderen Körper gegeben werden, als denen, welche Benzoyl ($C_{14}H_{10}$) enthalten."

[3]) Er ist auch identisch mit Couerres Heptacarbure quadrihydrique, Gmelins Tole, Glénard u. Bondaults Dracyl und Cahours Toluène, Tolidwasserstoff, Benzylwasserstoff, Toluenylwasserstoff, sowie dem Anisen und Tolin der Autoren. Die ältere Literatur vollständig in Gmelins Handb., 4. Aufl. III (1859), S. 173 und Fehling-Kolbes Handwörterbuch 8 (1861), S. 903. Die Entdeckung des Benzoëns hat auch zur Auffindung des „ersten künstlichen Alkaloides", wie man damals sagte, geführt, denn Muspratt u. Hofmann verwandelten das Nitrobenzoën in Toluidin, das sich vollständig wie eine Base verhält. Bez. der Darstellung des Toluols aus Tolubalsam vgl. bes. Muspratt und Hofmann (Liebigs Ann. 54 S. 9). Als eigentliche Entdecker des Toluols müssen wir Pelletier und Walter betrachten.

[4]) Compt. rend. 24, p. 614. Journ. de pharm. (3) 11, p. 425. Liebigs Ann. 64 (1848), S. 372. Journ. pr. Chem. 41, S. 326.

der Balsam anfangs aus dem α-Harze bestehe, das sich durch Luft in Zimtsäure und β-Harz verwandele. Bei Behandlung eines Gemenges beider Harze mit Salpetersäure erhielt er neben Kohlensäure Bittermandelöl, Blausäure und Benzoësäure. Zimtsäure und Benzoësäure trennte er nach Frémys übrigens unbrauchbarer Methode, d. h. er nitrierte und trennte die „Nitrosäuren" mit Alkohol (Nitrobenzoësäure ist leicht, Nitrozimtsäure wenig darin löslich.)[1] Scharling[2]) legte sich folgende Fragen vor: Wird Tolubalsam aus Tolen gebildet oder wird Tolen aus dem α-Harz gebildet, sind die Harze des Peru- und Tolubalsams identisch, befindet sich benzoësaures Äthyloxyd im Harze und was enthält er: freie Benzoësäure oder freie Zimtsäure? Er destillierte den Balsam mit Wasser und erhielt Tolen, das, mit Kalium gereinigt und bei 170° fraktioniert, die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}$ besaß, an der Luft an Gewicht zunahm und verharzte. Scharling betrachtet daher das Harz ($C_{12}H_{18}O_2$) als ein Oxyd des Tolens und meint — denn eine Harzbildungstheorie muß bei jeder Untersuchung aufgestellt werden — der Tolubalsam entstehe in der Pflanze aus Tolen. Scharling fand im Balsam Benzoësäure und Zimtsäure, aber in wechselnden Verhältnissen. Durch überhitzten Wasserdampf, der hier zum ersten Male bei Harzuntersuchungen verwendet wurde, erhielt er Benzoësäure. Er fand im Balsam weder Cinnameïn (d. h. keinen Zimtsäure-Benzylester) noch benzoësaures Äthyloxyd. Die cinnameïnartige Flüssigkeit lieferte mit Kali destilliert ein nach Tolen riechendes leichtflüssiges Öl und der Rückstand enthielt Kalibenzoat; Äthylalkohol war nicht nachzuweisen. Wohl aber erhielt er — und dies ist ein sehr bemerkenswertes Resultat — beim Destillieren mit auf 260° erhitztem Wasserdampf Methylalkohol. Er bemerkt ganz richtig, daß derselbe ein Produkt, kein Edukt des Tolubalsams sei. Die trockene Destillation der Harze (mit Bimsteinzusatz ausgeführt) lieferte ihm Benzoën (Toluol), Phenyl und benzoësaures Methyloxyd. „Daß das α-Harz ein bestimmter chemischer Stoff sei", sagt er, „möchte ich bezweifeln — durch langes Kochen dieses Harzes mit Kali und braunem Bleioxyd erhielt ich einen in Weingeist leicht löslichen Körper, der ungefähr wie α-Harz aussah und der 3% Asche enthielt." Die Formel dieses Harzes ($C_{36}H_{20}O_{10}$) stimmt gut mit der für Kopps β-Harz aufgestellten.

In diesen Versuchen Scharlings finden wir also bereits das Bestreben, über die Natur des eigentlichen Harzkörpers nach neuen

[1]) Beim Nitrieren geht die Zimtsäure aber allmählich in Benzoësäure über.
[2]) Liebigs Ann. 97 (1856), S. 68.

Methoden ins Reine zu kommen. Ganz strittig blieb die Frage, was die freie Säure des Tolubalsams ist. Frémy, Pelouze, Kopp, Soubeiran, Carles[1]) bezeichnen sie als Zimtsäure, Riche[2]) als Benzoësäure, Scharling, Guibourt,[3]) Girardin,[4]) Littré und Robin[5]) als ein Gemisch von beiden, wobei bald die eine, bald die andere als prävalierend bezeichnet oder ausdrücklich das Wechselnde in dem Verhältnisse betont wird. Wir können wohl auch hieraus schließen, daß in der Tat ein konstantes Verhalten hierin ebenso wenig wie beim Perubalsam (siehe oben) besteht.

Das Cinnameïn des Tolubalsams ist dann auch noch in späterer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen und ich will alsbald an dieser Stelle vorausschicken, daß Busse[6]) fand, daß es (im Gegensatze zum Perubalsam) neben wenig Benzylalkohol und etwas mehr Benzoësäure-Benzylester hauptsächlich Zimtsäure-Benzylester enthält. Dies gilt natürlich auch nur für die von dem genannten Forscher untersuchte Probe.

Am meisten haben die Untersuchungen der Benzoë zur Erkenntnis der Harze beigetragen. Dieselben knüpfen an die älteren Untersuchungen von Neumann,[7]) Bucholz,[8]) John[9]) und Stoltze[10]) an. Bereits Bucholz hatte darin einen dem im Perubalsam vorhandenen ähnlichen Stoff gefunden und Stoltze, der die hellen und dunklen Stücke der Droge gesondert untersuchte (er löste in 75% Alkohol, setzte Sodalösung bis zur Sättigung hinzu, verdünnte mit Wasser und verjagte den Alkohol), stellte fest, daß die weißen Stücke ein hellgelbes, in Äther lösliches (zu 79,6%), die braunen ein braunes, in Äther unlösliches Harz (zu 69,7%) enthalten. Er erhielt gegen 20% Benzoësäure. Dulong,[11]) dessen Untersuchung der Benzharze ich bereits oben (S. 128) erwähnte, suchte ebenfalls das Harz zu isolieren (er behandelte mit Soda, löste dann in Alkohol und dampfte ein). Er

[1]) Journ. d. pharm. (4) 19, 1874, p. 112. Arch d. Ph. 1875. S. 83.

[2]) Leçons de chimie, p. 522.

[3]) Journ. de pharm. 17, p. 84 und Drogues simples.

[4]) Traité de chim. II, p. 247.

[5]) Dictionnaire.

[6]) Die Bestandteile des Tolubalsams, Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 9 (1876), S. 830.

[7]) Chymia medica, vgl. oben S. 75.

[8]) Trommsd. Journ. 20. 2, S. 73.

[9]) Naturgeschichte des Succins, Köln 1816, B. II, S. 94.

[10]) Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 25, 1 (1823), S. 55. Vgl. auch Cahours Ann. chim. phys. 3, p. 192.

[11]) Journ. de pharm. (2) 12 (1826), p. 33.

fand, daß das Harz sich mit Schwefelsäure tiefrot färbte und mit Salpetersäure das „principe jaune amèr de Welter" gab. Unverdorben[1]) isolierte drei Harze, eins in Soda löslich (a), ein zweites in Äther löslich (b), ein drittes in Äther unlöslich (c). Alle drei gehören zur Gruppe γ. Berzelius[2]) nennt die drei Harze Unverdorbens $\alpha\ \beta\ \gamma$. A. F. van der Vliet[3]) studierte dann bei Mulder die Unverdorbenschen Harze weiter. Er sucht zunächst sie in reinerer Form darzustellen. Er kocht die zweimal mit Soda ausgezogene harzartige Masse mit Wasser, trocknet, extrahiert das α-Harz mit Äther und behält so das β-Harz ungelöst. Er analysierte sowohl die Reinharze, als auch die Bleiresinate (Mulder[4]) bestätigte die Analysen). Dem α-Harz gibt er die Formel $C_{70}H_{84}O_{14} = 14\ (C_5H_6) + O_{14}$, dem β-Harz $C_{40}H_{44}O_9$, dem γ-Harz $C_{30}H_{40}O_5 = 5\ (C_6H_8) + O_5$. Er legt den Formeln[5]) also auch Harzradikale[6]) zu Grunde. Nur die β- und γ-Harze sollen in der Benzoë präformiert vorhanden sein. Schrötter (vgl. S. 120) gibt dem Benzoëharze die Formel $C_{19}H_{22}O_4$.

Von allen von ihm studierten Harzen ist die Benzoë von Johnston[7]) am ausführlichsten behandelt worden. Aus den nicht gut stimmenden Analysen schließt derselbe, daß das Benzoëharz „is of very variable composition". Trotzdem gibt er ihm aber eine Formel: $C_{40}H_{24}O_8$. Durch heißes Wasser und verdünnte Alkalikarbonate erhielt er (neben Benzoësäure und einem „volatile oil") ein Harz der Formel $C_{40}H_{24}O_9$, durch konzentrierte Karbonatlösungen (neben Benzoësäure) zwei Harze $C_{40}H_{24}O_8$ und $C_{40}H_{30}O_7$ usw. Alle Johnstonschen Harze waren Gemische.

Kopp,[8]) der noch ein δ-Harz hinzufügte (er kochte mit Soda aus), fand, daß α- und β-Harz sich bei ihren Verwandlungen mit chemischen Reagentien gleich verhalten und die gleichen Verwandlungsprodukte geben und daß die weißen Tränen kein β-Harz enthalten. Salpetersäure lieferte neben Pikrinsäure eine gelblichweiße amorphe

---

[1]) Poggend. Ann. 17 (1829), S. 179.

[2]) Lehrbuch VII, S. 50.

[3]) Zusammensetzung der Benzoëharze, Liebigs Ann. 34 (1840), S. 177. Bull. sc. phys. nat. Néerl. 1839, p. 208.

[4]) Liebigs Ann. 34 (1840), S. 185.

[5]) Andere Formeln berechnete Ludwig, Arch. d. Pharm. 1873, S. 21.

[6]) Schon Liebig macht sich über die Radikalsucherei lustig (Ann. 9 (1834), S. 50). Er sagt: „Man darf nur die gehörige Portion $C \cdot NH_3 \cdot CO_2$ abziehen und man kann der schönsten Übereinstimmung sicher sein."

[7]) Phil. Transact. 1840, p. 369, Nr. XXII.

[8]) Ann. chim. phys. 13, p. 247 (1845). L'Institut 1843, Nr. 517, p. 400. Jahresbericht 24 (1845), S. 491.

Säure, „Benzoëresinsäure“, deren Kalisalz kristallisierte. Kopp erhielt bei der trockenen Destillation der Benzoë: Ölbildendes Gas, Phenyloxyd, Benzoësäure, Wasser und Kohle und aus diesen Komponenten baut er — es sei dies der Kuriosität halber hier angeführt — „die Formel der Benzoë“, die er $C_{30}H_{88}O_{16}$[1]) schreibt, auf:

3	Atome wasserhaltige Benzoësäure	42 C	36 H	12 O
1	Atom Phenyloxyd	12 „	12 „	2 „
2	Atome Wasser		4 „	2 „
18	„ ölbildendes Gas	18 „	36 „	
3	„ Kohle	8 „		

Kolbe und Lautemann[2]) fanden dann in der Sumatrabenzoë eine von der Benzoësäure abweichende Säure, die mit Permanganat Bittermandelöl lieferte, die sie anfangs für die Toluylsäure Streckers hielten, aber dann als ein Gemisch von Benzoësäure (2) und Zimtsäure (1) erkannten. Sie nahmen an, daß die beiden Säuren nicht als ein Gemisch, sondern als Doppelverbindung Zimt-Benzoësäure in der Benzoë enthalten sind.

Die Trennung der Zimtsäure und Benzoësäure, die von Frémy, Scharling, Gaberil mittelst der Nitroverbindungen, später erfolgreicher durch Busse mittelst der Äthylester durchgeführt wurde (dieser Methode bediente sich auch Theegarten), versuchten sie durch fraktionierte Fällung des Ammoniaksalzes mittelst Silbernitrat zu erreichen: zuerst fällt das Cinnamat, zuletzt das Benzoat — oder durch fraktionierte Kristallisation: zuerst kristallisiert die Zimtsäure. Die Trennung durch die Kalksalze hat sich nicht bewährt.[3])

An dieser Stelle mag denn auch Erwähnung finden, daß 1833 Mitscherlich[4]) (und gleichzeitig Peligot) beim Erhitzen von aus Benzoë dargestellter Benzoësäure mit überschüssigem Kalk und d'Arcet[5]) beim Leiten von Benzoësäuredämpfen über glühendes Eisen Benzol erhielten, welches Mitscherlich zwar zunächst Benzin (von Benzoë abgeleitet) nannte, für das aber Liebig den von Peligot benutzten

[1]) Berzelius protestiert mit Recht gegen das Analysieren solcher Gemische und das Ableiten von „Formeln“ aus jeder solchen Analyse.

[2]) Liebigs Ann. 115 (1860), S. 113 und 119 (1861), S. 136.

[3]) Hagemeister, Arch. d. Ph. 200 (1872), S. 217.

[4]) Ueber das Benzin und die Säure der Oel- und Talgarten. Poggend. Ann. 29 (1833), S. 231 und 31. In Liebigs Ann. 9 (1834), S. 39 unter dem Titel: Über das Benzol etc. abgedruckt. Vgl. auch Abhandl. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1833 (daraus abgedruckt in Ostwalds Klassiker Nr. 98). Gleichzeitig machte Peligot (Ann. chim. phys. (3) 56, p. 59) die nämliche Entdeckung.

[5]) Ann. Chim. Phys. 66, p. 99.

besseren Namen Benzol vorschlug,[1]) „der seine Eigenschaften und seine Entstehung viel schärfer“ charakterisiert.

Die Untersuchungen der Benzoë, durch Theegarten[2]) nach Unverdorbens Methoden durchgeführt, brachten nichts Neues. Er hält die drei Harze nicht für präformiert, sondern erst durch die Sodabehandlung entstehend. Interessant ist seine Beobachtung, daß Sumatrabenzoë bei der Destillation mit Wasser Styrol liefert. Er hält (ebenso wie Denner und Ernst Schmidt) diesen Körper für präformiert in der Benzoë. Da wir jedoch wissen, daß sich Styrol beim Behandeln von Zimtsäure mit Wasserdampf bildet, so müssen wir wohl annehmen, daß dieses Styrol erst in der Reaktion entstand. In einer Benzoë fand er nur Zimtsäure (Sumatra), in zweien nur Benzoësäure (Siam), in einer ein Gemisch beider Säuren (Sumatra), Aschoff[3]) fand in Penang und Siambenzoë stets nur Benzoësäure, Hagemeister[4]) dagegen in der Penangsorte nur Zimtsäure, in Siambenzoë nur Benzoësäure, in Sumatrabenzoë ein Gemisch beider, andere wie z. B. Kolbe und Lautemann selbst in Siambenzoësorten etwas Zimtsäure. Hagemeister fand ferner in einer Penangsorte Styracin.[5]) Er bestimmte den Zimtsäuregehalt einer Benzoësäure durch Titration (anknüpfend an Stoltze) unter Benutzung der verschiedenen Sättigungskoeffizienten.

Anhangsweise sei hier bei den Benzoëharzen erwähnt, daß Stenhouse,[6]) dem wir auch eine gute Untersuchung des Acaroidharzes verdanken,[7]) aus dem weißen Perubalsam von Sonsonate ein kristallisierendes, sehr indifferentes, selbst beim Kochen gegen Alkalien resistentes Harz der Formel $C_{48}H_{35}O_6$ isolierte.

Eine vierte Gruppe von Untersuchungen betrifft das Guajacharz, dessen Sonderart frühzeitig erkannt wurde.[8]) Anknüpfend an

[1]) Liebigs Ann. 9 (1834), S. 43 Anm. Das von Faraday entdeckte (Phil. Transact. 1825, p. 440, Poggend. Ann. 5, S. 306) und Bicarburet of Hydrogen genannte Benzol wurde von Laurent: Phène (deutsch Phän), von Gmelin Fune genannt.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 7 (1874), S. 727 und Schriften d. neurussisch. Ges. d. Naturf. IV. Odessa 1876 (russisch) im Auszug im Bot. Jahresber. 1877, S. 645.

[3]) Ueber die Säuren des Benzoëharzes, Arch. d. Pharm. 157 (1861) S. 153. Derselbe gibt auch eine Tabelle der Schmelzpunkte von Gemischen von Zimt- und Benzoësäure.

[4]) Arch. d. Pharm. 200 (1872), S. 211.

[5]) Er schiebt das auf eine Verunreinigung mit Rasamalaharz (Liquidambar altingiana).

[6]) Ueber das Myroxocarpin, eine neue kryst. Substanz aus dem weissen Balsam von Sonsonate, Liebigs Ann. 77 (1851), S. 306. Pharm. Journ. 10 (1851), p. 290.

[7]) Chem. Soc. Mem. 3 (1845). Liebigs Ann. 57 (1848), S. 84.

[8]) Vgl. oben S. 85.

die früheren Untersuchungen von Schaub, Thiemann, Bucholz, Brande, Wollaston, Dehne, Pfaff, Buchner[1]) u. a. hatte bereits Unverdorben[2]) das Harz studiert. Er erhielt bei der trockenen Destillation neben dem leichteren Guajacen die schwerere Guajacbrandsäure, „eine ölartige Substanz, die in ihrem Verhalten zu den Alkalien der Tierbrandsäure ähnlich ist“ und trennte mittelst Ammoniak das Harz in zwei Körper, α- und β-Harz, von denen das β-Harz an der Luft blau wird. Dies Harz nannte Pelletier[3]) Guajacin. Landerer[4]) fand dann in Tinctura guajaci farblose Kristalle, die mit Salpetersäure grün wurden und erhielt[5]) aus ammoniakalischer Guajactinktur prismatische, grüne, ammoniakhaltige Kristalle.

Trommsdorff[6]) stellte fest, daß das aus dem Holze extrahierte Harz mit der Resina guajaci übereinstimmt. Berzelius[7]) widmet der Eigenschaft des Harzes, blau zu werden, eine ausführliche, besonders auf die Beobachtungen von Taddei und Blanche sich stützende Besprechung.

Righini[8]) und dann Thierry[9]) fanden im Guajac in geringer Menge eine Säure auf, die sie acide guajacique, Guajacsäure, nannten. Thierry extrahierte mit Alkohol, destillierte denselben ab, versetzte das saure Filtrat mit Baryt, zerlegte mit Schwefelsäure und zog den erhaltenen Syrup mit Äther aus. Er erhielt die Säure in warzenförmigen Kristallen, die durch Sublimation gereinigt werden konnten, in Wasser leicht löslich waren und der Benzoësäure und der Zimtsäure ähnelten.[10])

---

[1]) Die ältere Literatur z. T. bei Buchner, Chem. Unters. d. natürlichen Guajacharzes, Repert. 3 (1817), S. 89.

[2]) Trommsd. N. Journ. 8, 1 (1824), S. 21, Poggend. Ann. 7, S. 316, 8 (1826), S. 401 und 16, S. 369.

[3]) Journ. de pharm. 27 (1841), p. 336.

[4]) Buchn. Rep. (2) 2, S. 94. Jahresber. 16 (1837), S. 258.

[5]) Buchn. Rep. 6, S. 85. Pharm. Centr. 1836, Nr. 39.

[6]) Chem. Anal. der Rinde des Guajacholzes sowie des Holzes selbst. Trommsd. N. Journ. 21, 1 (1830), S. 1.

[7]) Lehrbuch (4. Aufl.) VII (1838), S. 70.

[8]) Journ. Chim. méd. Juill. 1836, p. 355, durch Gmelins Handb. V (1858), S. 20.

[9]) Journ. de pharm. 27 (1841), p. 381 (Jahresber.).

[10]) Jahn hielt diese Säure anfangs für Benzoësäure. (Ueber das Guajacholz und die darin vermuthete Säure, Arch. d. Pharm. 62, S. 279 und Weitere Versuche über die Guajacsäure 72 (1843), S. 256.) Jahns drei Harzkomponenten (1. Eigenthümliches Weichharz in Aether und Ammoniak löslich. 2. Eigenthümliches Weichharz in Aether leicht, in Ammoniak schwer löslich. 3. Eigenthümliches nicht in Aether, aber in Ammoniak lösliches Hartharz) hält Berzelius für Gemenge. Vgl. auch die beiden erschöpfenden Referate im Pharm. Centr. 1843, S. 309 über Jahn, über Thierrys Guajacsäure und (S. 314) die Analyse des Guajacharzes.

Besonders war es aber die trockene Destillation des Guajacharzes, die die Chemiker in den vierziger Jahren beschäftigte, in jener Zeit, wo auch die Produkte der trockenen Destillation des Colophoniums, des Dammar, des Drachenbluts und andere Harze Gegenstand eingehender Studien waren und man glaubte durch sie „auf einen Weg gelangt zu sein, der wohl zu einer richtigeren Vorstellung über die Gruppe der Harze führe". Sobrero[1]) stellte im Liebigschen Laboratorium eine solche Untersuchung an. Er erhielt aus Guajac ein Öl von Pfeffergeruch, das er, wie Unverdorben, in zwei Körper trennen konnte, von denen der eine leichter, der andere schwerer als Wasser war. Indem er die Fraktionierung im Kohlensäurestrom vornahm, isolierte er aus der schwereren Fraktion ebenfalls Guajacbrandsäure. Er nennt sie Pyroguajacsäure (acide pyrogaique), studierte ihre Eigenschaften und ermittelte durch die Analyse für sie die Formel $C_{15}H_9O_4$. Die letztere wurde durch Deville und Pelletier[2]) in $C_{14}H_{16}O_4$ und der Name in Guajacylwasserstoff (hydrure de guajacyle) verändert.

Diese Forscher, die den Guajacylwasserstoff als im Guajac vorgebildet betrachteten, begegneten auch wieder dem Guajacen. Sie geben ihm die Formel $C_{10}H_8O_2$ und leiten es von Thierrys Guajacsäure, der Deville die Formel $C_6H_8O_3$ gibt,[3]) ab. Außer Guajacen und Guajacylwasserstoff beobachteten sie noch einen schwach saueren, in Blättchen kristallisierenden Körper (Pyroguajacin). Nach ihrer Ansicht hat das Guajacharz Ähnlichkeit mit dem Tolubalsam. Das Guajacen ist dann später von Völckel[4]) näher untersucht worden, der ihm die Formel C_5H_8O und den Namen Guajol gab und Herzig[5]) zeigte allerdings erst sehr viel später, daß es mit dem von Lieben und Zeisel[6]) synthetisch dargestellten Tiglinaldehyd

$$\begin{matrix} CH_3 & CH_3 & \\ | & | & \\ CH= & C- & COH, \end{matrix}$$

dem Dimethylacroleïn oder 2-Methyl-2 Butenal identisch ist.

[1]) Ueber die Pyroguajacsäure, Prod. der trockenen Destillation des Guajacharzes, Liebigs Ann. 48 (1843), S. 19. Poggend. Ann. 8, S. 404.

[2]) Compt. rend. 19, p. 132. Liebigs Ann. 52 (1844). S. 402. Journ. pharm. (3) 6, p. 116. Deville, Ann. chim. phys. 13, p. 247. Journ. pr. Chem. 33, S. 316.

[3]) Compt. rend. 19, p. 137.

[4]) Liebigs Ann. 89, S. 348.

[5]) Ueber Guajol. Monatsh. f. Chem. 3 (1882), S. 118.

[6]) Monatshefte f. Chemie, 1880, S. 818, ebenda 1883, S. 14 und ebenda 7 (1886), S. 54 und Ber. d. d. chem. Ges. 14 (1881), S. 932.

Das zweite Produkt der trockenen Destillation des Guajacs, der Guajayclwasserstoff Devilles wurde dann von Völckel[1]) näher untersucht, der dafür den noch heute üblichen Namen Guajacol akzeptierte und ihm die Formel $C_{15}H_8O_4$ gab. Besonders aber widmete sich Hlasiwetz[2]) in Gemeinschaft mit Barth, Gilm und Nachbaur in umfangreichen Studien über den Buchenholzteerkreosot und die Destillationsprodukte des Guajac diesen Körpern. Er gab dem Guajol die Formel $C_{10}H_8O_2$, studierte das krist. Pyroguajacin ($= C_{38}H_{22}O_6$),[3]) das schon Deville in Händen gehabt und Ebermayer[4]) getauft hatte, und ermittelte die Zusammensetzung des Guajacols, das er auch im Kreosot fand, zu $C_{16}H_{10}O_4$. Gorup-Besanez[5]) wies dann nach, daß das Guajacol der Monomethyläther des Brenzkatechins ist.

Hlasiwetz zeigte, daß neben Guajacol, Guajacen und Pyroguajacin auch das dem Guajacol homologe Kreosol unter den Produkten der trockenen Destillation des Guajacs vorkommt.[6])

Den Bestandteilen des Guajakharzes,[7]) die ziemlich lange vernachlässigt worden waren, widmete dann Hlasiwetz ebenfalls seine Aufmerksamkeit.[8]) Es gelang ihm, einen zu etwa 10% im Harze enthaltenen Bestandteil kristallisiert zu erhalten. Er löste in wenig Alkohol, setzte alkohol. Kali hinzu, preßte den entstehenden Kristallbrei des Kalisalzes ab, rührte ihn mit starkem Alkohol an, zerlegte das Salz mit Salzsäure und kristallisierte aus Alkohol um. Die freie Säure, der Hlasiwetz den Namen Guajacharzsäure[9]) gab, und die er eingehend zum Teil mit Gilm[10]) und Barth[11]) untersuchte, wurde dann auch von Hadelich[12]) in einer sorgfältigen Arbeit näher studiert.

[1]) Liebigs Ann. 89, S. 345. Pharm. Centr. 1854, S. 433.

[2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. 30, S. 81. Liebigs Ann. 106, S. 339. Journ. pr. Chem. 75, S. 1.

[3]) Liebigs Ann. 119 (1861), S. 266. Wieser gibt ihm jetzt die Formel $C_{18}H_{18}O_3$ (Monatsh. f. Chem. 1, S. 595).

[4]) Journ. pr. Chem. 62, S. 291. Pharm. Centr. 1854, S. 689.

[5]) Liebigs Ann. 143, S. 166 und 147, S. 247.

[6]) Vgl. auch Wurtz, Liebigs Anm. 144, S. 122).

[7]) Ein Guajac. peruv. aromat. untersuchte Kopp (Arch. d. Pharm. (3) 9, S. 193). Es stammte aber wohl nicht von Guajacum.

[8]) Liebigs Ann. 112 (1859), S. 182.

[9]) Schon 1852 hatte übrigens Jonas dadurch eine „Guajacharzsäure" in warzigen Kristallen erhalten, daß er Chlor in alkohol. Guajactinktur einleitete. Auch der Name Guaretinsäure ist für die Guajacharzsäure gebräuchlich gewesen (vgl. Fehlings Handwörterbuch).

[10]) Ueber die Guajacharzsäure und der Pyroguajacin, Liebigs Ann. 119, S. 266.

[11]) Ebenda 130, S. 346.

[12]) Ueber die Bestandtheile des Guajacharzes, Journ. pr. Chem. 87 (1862), S. 321. Chem. Centr. 1863, S. 305, Arch. d. Pharm. 115, S. 107.

Letzterer ermittelte, daß sie linksdrehend ist. Er gibt ihr in Übereinstimmung mit Hlasiwetz die Formel $C_{40}H_{26}O_8$. Schon Hlasiwetz fand, daß diese Säure normale und sauere Salze bildet, wohl in Kali, aber nicht in Ammoniak löslich ist, mit Schwefelsäure purpurn, mit Eisenchlorid grün wird und jedenfalls die Verbindung nicht ist, welche die Bläuung des Harzes bedingt. Hadelich, der im Guajak sowohl Thierrys Guajacsäure[1]) wie einen gelben, aus Essigsäure kristallisierenden Farbstoff und ein β-Harz ($= C_{28}H_{14}O_8$ oder $C_{40}H_{20}O_{12}$) auffand,[2]) zeigte dann, daß die besagte Bläuung von Guajaconsäure, einer zu 50% im Harze enthaltenen amorphen Säure, herrührt, der die Formel $C_{38}H_{20}O_{10}$ zukommt.

Diese schon weiter oben (S. 85) erwähnte, so merkwürdige Blaufärbung des Guajacharzes durch Oxydationsmittel, die Berzelius[3]) als einen Oxydationsvorgang erkannte, ist sehr oft Gegenstand der Untersuchung gewesen[4]) und auf die verschiedenste Weise gedeutet worden. Sie wurde ebenso wie die Bläuung durch Kupfersulfat-Blausäure auch von Schönbein,[5]) dem Entdecker des Ozons, und von diesem besonders eingehend, seit der Mitte der vierziger Jahre studiert. Schönbein führt sie auf Ozonisierung zurück, und noch heute vertritt Schär diese Anschauung. Er sagt[6]): „Jedenfalls ist an der aus sämtlichen Beobachtungen über die Guajacharzreaktion hervorgehenden Tatsache festzuhalten, daß die aus einzelnen Harzbestandteilen entstehende blaugefärbte Verbindung sich nur durch Einwirkung von

---

[1]) Dieselbe wurde übrigens zuerst 1837 von Righini (Journ. chim. méd. 12, 355) beobachtet.

[2]) Einen glykosidischen, Zucker abspaltenden Körper fand Hadelich im Gegensatz zu Kosman nicht, doch bleibt letzterer dabei, daß eine reduzierende Substanz vorhanden ist (Bull. soc. chim. 5, p. 391. Chem. Centr. 1864, S. 348).

[3]) Jahresbericht 1843.

[4]) Vgl. z. B. Schacht, Arch. d. Pharm. 35, S. 3. van der Broek, Scheik. Onderzöking. 5, 3 St., p. 210, 6 St., p. 226. Pharm. Centr. 1850, S. 635. Schär, Schweiz. Wochenschr. 1868, S. 125. Ber. d. d. chem. Ges. 1869, S. 730 u. Wittsteins Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 1869, ferner Schweiz. Wochenschr. 1872 und Wittst. Vierteljahrschr. 1873. Endlich Forschungsber. 1896. Jonas, Arch. d. Pharm. 69, S. 20 und 71, S. 294 und Canstatts Jahresber. 1852, S. 81. Osann, Pogg. Ann. 67, S. 372. Schönn, Zeitschr. anal. Chem. 1870, S. 210. Arnandon, Cimento 8, p. 281 und Jahresber. 1858, S. 451. H. Schiff, Lieb. Ann. 111 (1859), S. 372 und Journ. pr. Chem. 78, S. 126.

[5]) Göttinger Nachrichten 1868, S. 252. Verh. d. naturf. Ges. in Basel 1869, S. 177. Pogg. Ann. 67 (1846), S. 97 u. 99, ebenda 73, S. 489. Journ. f. prakt. Chem. 53, S. 69. 54, S. 74. 102, S. 155.

[6]) Forschungsberichte 1896, S. 8 (des Separatabdr.).

Sauerstoff bildet, daß dazu ein in verändertem Zustande befindlicher Sauerstoff notwendig ist und daß das sog. Guajacblau eine organische ozonidartige Sauerstoffverbindung darstellt."

Am wenigsten war die Aufmerksamkeit den Umbelliferenharzen gewidmet, die in der vorigen Periode so viel untersucht wurden (vgl. S. 81). Nur wenige Analysen derselben liegen aus diesem Abschnitte vor. Außer denen Johnstons[1]) von Ammoniacum, Opopanax, Asa, Sagapen und Galbanum eine solche der Asa von Reinsch,[2]) des Galbanum von Mösmer[3]) und Vigier,[4]) des Sumbulbalsam von Reinsch,[5]) der Asa und des Galbanum von Semmer,[6]) des Ammoniacum, Sagapen und Opopanax von Przeciszewski.[7]) Die Asa wurde ferner studiert von Angelini,[8]) Zeise[9]) und Riegel.[10]) Dagegen haben Untersuchungen von Umbelliferengummiharzen zu zwei wichtigen Entdeckungen geführt. Die eine derselben, die Auffindung der Kamphresinsäure unter den Produkten der Einwirkung der Salpetersäure auf Harze (Ammoniacum, Galbanum) durch Schwanert[11]) ist schon oben (S. 111) gewürdigt worden, die andere betrifft das Umbelliferon, welches von Zwenger und Sommer[12]) unter den Produkten der trockenen Destillation der Umbelliferenharze: Galbanum, Asa, Sagapen, Opopanax aufgefunden, dann von Mösmer[13]) sowohl durch trockene Destillation wie durch Erhitzen einer mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Galbanumharzlösung auf 100° im Rohr erhalten und von Hlasiwetz und Grabowsky[14]) näher studiert und in Umbellsäure verwandelt wurde. Mösmer, der auch das Harz isolierte und analysierte,

---

[1]) Liebigs Ann. 44, S. 328.

[2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. 12, S. 262. Jahresber. 27 (1848), S. 461. Von dieser Arbeit sagt jedoch Berzelius: „Dies gleicht dem ersten Beginn einer analyt. Untersuchung unterbrochen und doch beschrieben".

[3]) Liebigs Ann. 119 (1861), S. 257.

[4]) Gommes résines des Ombellifères. Thèse 1869.

[5]) Jahrb. f. prakt. Pharm. VI, S. 297. VII, S. 79. Jahresber. 24 (1845), S. 498.

[6]) Disquis. pharm. de Asa foet. et Galbano. Dorpat 1859.

[7]) Pharmakol. Unters. über Ammoniac, Sagapen und Opopanax. Dorpat 1862.

[8]) Brugn. Giorn. 19, p. 174. Arch. d. Ph. 9, S. 101.

[9]) Schw. Journ. 46, S. 324.

[10]) Jahrb. f. prakt. Pharm. 4, S. 348.

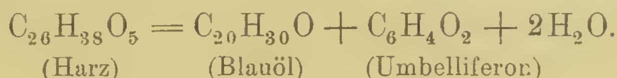
[11]) Liebigs Ann. 128 (1863), S. 77.

[12]) Liebigs Ann. 115, S. 17. Sommer, Arch. d. Pharm. 148 (1859), S. 1. Chem. Centr. 1859, S. 370.

[13]) Liebigs Ann. 119 (1861), S. 257.

[14]) Sitzungsber. Wien. Akad. 53 (2) (1866), S. 497. Liebigs Ann. 139, S. 99. Journ. pr. Chem. 99, S. 225.

hat sich sogar eine Vorstellung gebildet, wie das Harz bei der trockenen Destillation in Blauöl, Wasser und Umbelliferon zerfalle:



$$C_{26}H_{38}O_5 = C_{20}H_{30}O + C_6H_4O_2 + 2H_2O.$$
(Harz) (Blauöl) (Umbelliferon)

Aber auch andere Harze wurden in dieser Periode untersucht. So das Drachenblut von Johnston, Herberger,[1] Glénard und Bondault[2] und Melandri,[3] ein fossiles Harz von Bacaramanga[4] und das Pastoharz von Boussingault,[5] das Resina Landsome von Bonastre,[6] das Anthiarharz von Mulder[7] und die Harze des Torfes von dem gleichen Autor,[8] das Maynasharz von Lewy,[9] das Birkenharz von Kosmann,[10] das Hopfenharz ($C_{54}H_{35}O_{11}$) durch Vlaanderen,[11] das Harz von Garcinia Mangostana von Reitler,[12] das Laccharz und der Schellack von Nees von Esenbeck und C. Marquart,[13] sowie Büchner,[14] der Balsam von Terminalia Vernix von Macaire-Prinsep,[15] das Gummigutt von Büchner[16] und Christison,[17] das Euphorbium von Buchner und Herberger,[18] H. Rose[19] und Johnston.[20]

---

[1]) Du Sang de Dragon. Journ. de Pharm. 17 (1831), p. 225.

[2]) Journ. de pharm. I. p. 274. Liebigs Ann. 48 (1843), S. 343.

[3]) Sopra il sangue di Drago del commercio etc. Padova Nuovi Saggi II (1825), p. 129.

[4]) Ann. chim. phys. (3) 27, p. 507 und Liebigs Ann. 48 (1843), S. 347. Er meint, es stehe dem Bernstein nahe.

[5]) Sur la composition du vernis des Indes de Pasto, Ann. de chim. 56 (1834), p. 216 und Journ pr. Chem. 3 (1834), S. 325.

[6]) Journ. de pharm. 15, p. 667 (Jahresber. 10 (1831), S. 214).

[7]) Bull. sc. phys. nat. Neerl. I, p. 52. Nat. en Scheikund. Arch. 137. 2, S. 242.

[8]) Bull. sc. phys. et nat. Neerl. 1839, p. 142 und Liebigs Ann. 32 (1839), S. 305.

[9]) Liebigs Ann. 52 (1844), S. 404 und Ann. chim. phys. (3) 10, p. 374.

[10]) Journ. de pharm. (3) 26, p. 197.

[11]) Scheikund. Verh. en Onderzoek. II deel 1 Stuck durch Jahresbericht 1859, S. 448.

[12]) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 7, S. 170 und Chem. Centralbl. 1858, S. 510 und 575.

[13]) Liebigs Ann. 13 (1835), S. 286.

[14]) Liebigs Ann. 59 (1846), S. 96.

[15]) Journ. pharm. 15, p. 525. Trommsd. N. Journ. 21 (1), S. 107.

[16]) Liebigs Ann. 45 (1843), S. 71.

[17]) Journ. de pharm. (3) 17, p. 241. Liebigs Ann. 76 (1850), S. 343.

[18]) Journ. de pharm. 17 (1831), p. 213. Buchn. Rep. 37, S. 203.

[19]) Poggend. Ann. 33 (1834), S. 33 u. 53 (1841), S. 365. Liebigs Ann. 13 (1835), S. 174.

[20]) Liebigs Ann. 44, S. 328.

Die allgemeiner interessanten Resultate dieser Untersuchungen sind an anderer Stelle gewürdigt.

Will man sich ein Bild von dem Zustande der phytochemischen Forschung in der Zeit vor Hlasiwetz, also etwa in den fünfziger und Anfang der sechziger Jahre des XIX. Jahrhunderts machen, so braucht man nur Rochleders Schriften aufzuschlagen, seine schöne „Phytochemie",[1]) noch heute wertvoll, seine „Chemie und Physiologie der Pflanzen"[2]) und seine „Anleitung zur Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen".[3]) Rochleders Chemie und Physiologie der Pflanzen ordnet den Stoff nach Pflanzenfamilien. Nach „Kernen" (Sauerstoffkerne, Stammkerne) gliedert dagegen Gmelin-Krauts Handbuch der organischen Chemie,[4]) das wenig später erschien, die Materie. Die Harze werden hier als Anhang zu den Verbindungen mit 40 At. Kohlenstoff in das chemische System eingegliedert, der erste derartige Versuch. Rochleders Anleitung zur Analyse von Pflanzen ist ebenso wie Hermbstädts oben gewürdigte „Kurze Anleitung" ein Markstein in der Geschichte der Phytochemie. Sie ist einfach und klar geschrieben und nicht mit unnützem Ballast beschwert, der „Gang" allerdings sehr umständlich. Rochleder läßt das Material mit sieben Lösungsmitteln behandeln: kochendes Wasser, kaltes Wasser, angesäuertes Wasser, ammoniakalisches Wasser, Weingeist, Äther, alkalischer Alkohol. Gelegentlich des alkoholischen Auszuges kommt er auch auf die Harze zu sprechen. Die Vorrede des Buches, welches trotz allen Vorzügen doch zeigt, daß für Vegetabilien ein für alle gültiger eigentlicher „Gang" nicht aufgestellt und eingehalten werden kann, schließt mit den Worten: „Möge die Anleitung dazu beitragen, daß für die Wissenschaft brauchbare Pflanzenanalysen zu Tage gefördert werden. Von dem bis jetzt ausgeführten hat nur die Minderzahl Resultate geliefert, die einer weiteren Verwerthung in der Wissenschaft fähig sind." Da in der Folgezeit immer höhere Ansprüche an die Analysen gestellt wurden, hat sich der im ersten Satze ausgesprochene Wunsch nicht erfüllt, im Gegenteil: die Phytochemie der Harze ist immer mehr in die Bahnen eines Spezialstudiums einzelner gut isolierbarer, kristallisierbarer und daher charakterisierbarer Bestandteile eingelaufen und hat die Gesamtanalyse mehr und mehr vernächlässigt und dies trotzdem

[1]) Leipzig 1854. W. Engelmann.

[2]) Heidelberg 1858. K. Winter. In diesem Werkchen finden sich reichliche Literaturangaben.

[3]) Würzburg 1858. Stahel.

[4]) Band VII (Band 4.2 der organ. Chemie), Heidelberg 1866. Mit zahlreichen Literaturangaben, Hauptquelle für die Chemiker.

schon 1868 eine zweite „Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen auf ihre organischen Bestandtheile“ von G. C. Wittstein[1]) erschien, die sich eine Vereinfachung des „allgemeinen Ganges zur Ausführung von Pflanzenanalysen“ zur Aufgabe machte und Dragendorff in seiner qualitativen und quantitativen Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen[2]) im Gegensatze hierzu, der großen Mannigfaltigkeit der Pflanzenprodukte eingedenk, die Zahl der Lösungsmittel erheblich vermehrte und den Gang, um ihn allen anzupassen, komplizierte. Aber auch Dragendorffs Gang zeigte doch nur, wie schon Rochleders Anleitung, daß ein allgemein anwendbarer Gang unmöglich oder doch wenigstens unpraktisch ist. Ich bin sogar der Ansicht, daß diese schematisierenden Anleitungen den Fortschritt der Phytochemie und speziell der Pharmakochemie aufgehalten haben. Speziell die Chemie der Harze hat von all den vielen „Gängen“ nichts profitiert. Nur Unberufene sind, angezogen durch die scheinbare Leichtigkeit und Einfachheit der Methoden, herbeigelockt worden. Nirgends ist mehr Spezialisierung und Individualisierung erforderlich wie bei phytochemischen Untersuchungen. Nicht einmal die Harze können nach einem einheitlichen Gange untersucht werden. Für jeden Typ muß man eine besondere Methode ausarbeiten. Schematisieren führt hier zu gar nichts.

Damit soll nun natürlich nicht gesagt sein, daß Dragendorffs Analyse nicht reichliches sehr wertvolles Beobachtungsmaterial und viele wertvolle Winke enthält, die der Phytochemiker mit Erfolg benutzen und befragen wird. Besonders an Detail ist sie sehr reich. Aber auch die befolgte Methode: Succedanes Extrahieren mit Petroläther, Äther, Alkohol, Wasser, verdünnter Natronlauge, verdünnter Salzsäure ist in vielen Fällen brauchbar. Dragendorff hat übrigens selbst die Notwendigkeit, den Gang durch speziellere Anweisungen zu vervollständigen, erkannt und im zweiten Abschnitt „Spezialmethoden zur Bestimmung einzelner Pflanzenbestandtheile“ mitgeteilt, die manches Wertvolle, auch in Bezug auf die Harze enthalten. Die Behandlung mit Weingeist von verschiedener Konzentration, mit alkoholischem und wässerigem Kali und Natron, sowie die Baryt- und Bleifällung, die er vorschlägt, haben sich aber nur in vereinzelten Fällen bewährt. Ich habe sie fast ganz verlassen.

[1]) Nördlingen, Beck 1868. Englisch von F. v. Müller: the organic constituents of plants and veget. substances aud their chem. analysis Melbourne 1878, spanisch von Arata: Guja parael análysis immediatio de dos Vejetales. Buenos Aires 1869.

[2]) Göttingen 1882. Vandenhoeck & Ruprecht.

VI.

Sechste Periode.

Hlasiwetz' Untersuchungen und die Entwicklung der Harzstudien in unserer Zeit.

Während in den ersten Perioden der Harzuntersuchungen, die etwa bis zu Hermbstädts „Anleitung" reichen, anfangs nur pyrochemische, dann nur qualitative Untersuchungsmethoden beim Studium der Harze angewendet wurden und in dem ersten Abschnitte der Periode der quantitativen Harzuntersuchungen zwar zahlreiche, aber mehr nur vorbereitende Arbeiten uns begegnen, zeigt der in dem vorigen Kapitel geschilderte zweite Abschnitt, der mit Unverdorbens schönen Studien beginnt und bis zu Hlasiwetz reicht, schon ein ganz anderes Gesicht. Berzelius konnte bereits 1839 ausrufen[1]): „Das chemische Studium der organischen Natur ist einer der interessantesten Gegenstände der Naturforschung geworden." Während die chemischen Journale am Ende des 18. Jahrhunderts fast nur der Mineralchemie dienten, dominierte zwischen der Mitte der zwanziger und dem Ende der sechziger Jahre die Phytochemie und zahllos sind die Arbeiten auf diesem durch Berzelius, Liebig, Wöhler, Gay-Lussac, Thénard und Vauquelin erschlossenen Gebiete. Was Wunder, wenn auch die Harze in den Kreis der Untersuchungen hineingezogen wurden. Aber die Harzstudien zeigen in diesem Abschnitte schon ein ganz anderes Aussehen. Der gewaltige Einfluß, den namentlich Liebig auf die Phytochemie übte, ist unverkennbar und obwohl er selbst sich nur ganz nebenbei mit Harzkörpern beschäftigt hat, finden wir allenthalben die Spuren seines Geistes. Dazu kommt dann der fördernde Einfluß, den die nunmehr jedem Chemiker zugängliche Elementaranalyse ausübte. Kurz, auch auf dem Gebiete der Harzchemie ist eine neue Zeit angebrochen. Die Untersuchungen tragen nicht mehr die Signatur des Gelegentlichen, sondern des Planmäßigen. Berzelius übt in seinem Jahresberichte scharfe Kritik und alle Arbeiten, die nicht den Charakter strenger Wissenschaftlichkeit, Sorgfalt und Zuverlässigkeit tragen, werden von ihm unbarmherzig verurteilt. Sein scharfer Blick erkannte aber sofort, daß Unverdorben neue Wege wandelte und seine Arbeiten einen wesentlichen Fortschritt bedeuteten. Ganz gegen seine sonstige Gewohnheit wird er ihm gegenüber ganz warm. „Diesem

[1]) Ueber einige Fragen des Tages in der organ. Chemie, Liebigs Ann. 31 (1839), S. 1.

jungen Chemiker", sagt er, „der so seinen eigenthümlichen Weg zu Entdeckungen geht, muss man Ausdauer und günstige Umstände zur Fortsetzung seiner Untersuchungen wünschen". Andererseits sah er ganz klar, daß die Spekulationen Heldts und die unzähligen Analysen Johnstons keinen Fortschritt bedeuteten. Noch heute müssen wir ihm in jeder Hinsicht Recht geben. Zahlreich sind die wirklichen Fortschritte auf dem Gebiete der Harzchemie, auch in Abschnitten, die nicht an Unverdorben anknüpfen. Eine große Zahl von kristallisierten Substanzen wurde isoliert und analysiert und die selbst von Unverdorben anfangs noch als ganz amorph betrachteten Harze entpuppten sich als ein wahres Reservoir kristallinischer Körper, besonders die Coniferen-, Burseraceen- und Benzharze. Nachdem so einige wenige Fixpunkte gewonnen, ging die lebhaft vorwärts stürmende Wissenschaft dann sofort daran „Theorien" der Harzbildung aufzustellen. Jeder, der auch nur ein Harz studiert hatte, hielt sich für berechtigt, eine solche Theorie aufzustellen und dem verlockenden Roseschen Harzradikal gegenüber bewahrten in jener Zeit der Radikale selbst Männer wie Berzelius, Liebig, Laurent, Thomson nicht die nötige Reserve mehr. Und doch sind wir noch heute nicht mehr als ehedem berechtigt, in allen Harzen einen gemeinsamen Kern, ein allgemeines „Harzradikal" anzunehmen. Die an sich ja sehr interessante Tatsache, daß viele Harzkörper und auch solche ganz verschiedener Provenienz in der Formel 40 Kohlenstoffatome zeigen, hat auch ruhigere Köpfe zu weitausgreifenden Spekulationen verleitet. Aber woraus man alles Formeln konstruieren und was man alles mit Formeln anzustellen vermag, zeigt manch abschreckendes Beispiel jener Zeit. Und daß man auch überall, wo man will, Radikale herausschälen kann, ist klar. „Man darf", sagt Liebig, „nur die gehörige Portion Kohlenstoff, Ammoniak, Kohlensäure oder Wasser abziehen und man kann der schönsten Übereinstimmung sicher sein". Das Radikalesuchen mag besonders damals verlockend erschienen sein, wo Liebig und Wöhler in ihrer berühmten Untersuchung der Benzoësäure ihr zusammengesetztes Radikal Benzoyl aufgestellt hatten,[1]) das Berzelius in fast überschwänglicher Art — aber auch hier wieder sofort die große Bedeutung der Entdeckung klar erkennend — begrüßt. „Die von Ihnen dargelegten Tatsachen", sagt er,[2]) „geben

[1]) Schweiggers Journ. 66 (1832), S. 103. Unters. über das Radical der Benzoësäure, Liebigs Ann. 3. (1832), S. 249. Ann. de chim. 50 (1832), p. 334. Auch abgedruckt in Ostwalds Klassiker Nr. 22.

[2]) Schreiben von Berzelius an Wöhler und Liebig über Benzoyl und Benzoësäure. Liebigs Ann. 3 (1832), S. 282.

zu solchen Betrachtungen Anlaß, daß man sie wohl als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie ansehen kann. Von dieser Seite aus würde ich vorschlagen, das zuerst entdeckte aus mehr als zwei Körpern zusammengesetzte Radikal chemischer Verbindungen Proïn (von dem Worte *πρωί* Anfang des Tages, in dem Sinne *ἀπὸ πρωί ἕως ἑσπέρος* Act. 20 v. 22) oder Orthrin (von *ὀρθρός* Morgendämmerung) zu nennen, von welchen nachher die Namen Proïnsäure, Orthrinsäure, Chlorproïn, Chlororthrin usw. mit großer Leichtigkeit hergeleitet werden könnten."

Es ist sicher kein Zufall, daß Roses Harzradikal nur zwei Jahre später das Licht der Welt erblickte wie das Benzoyl.

Erfolgreicher als die theoretischen Spekulationen erwiesen sich planmäßige Experimentaluntersuchungen, die z. B. gelegentlich der Einwirkung der Salpetersäure auf Harze zur Entdeckung der Kamphresinsäure durch Schwanert, sowie der Styphninsäure durch Böttger und Will führten. Diese Untersuchungen wie jene über die Produkte der trockenen Destillation, besonders der Coniferenharze, die zur Auffindung des Naphtalins und Toluols sowie von Terpenen unter den Destillationsprodukten führten, haben dann in Verbindung mit der Auffindung des Toluols unter den Produkten der trockenen Destillation des Tolubalsams durch Deville eine Brücke geschlagen zwischen den Terpenharzen und den Benzharzen. Überhaupt lieferte die nach fast jahrhundertelangem Schlafe neu belebte pyrochemische Zersetzungsmethode der trockenen Destillation der Harze in mancher Beziehung interessante Ergebnisse. Ich erinnere nur an die Auffindung des Umbelliferons.

Ganz besonders aber ist unsere Kenntnis der Harzkörper selbst bereichert worden. Die Studien über Abietinsäure und Pimarsäure sind in dem im vorigen Kapitel abgehandelten Abschnitte soweit gefördert worden, daß man mit Bestimmtheit ihre Verschiedenheit behaupten konnte. Gut studiert war auch die Guajacharzsäure. Ebenso dürfen wir als allgemeines Ergebnis der Untersuchungen die Festlegung der Tatsache betrachten, daß die Balsame und Harze niemals eine ganz gleichartige Beschaffenheit besitzen, sondern in ihrer Zusammensetzung dem Wechsel unterworfen sind. Dies zeigte besonders die Untersuchung des Copaivabalsams und der Benzharze. Bei letzteren wurden die Begleitsubstanzen so gründlich studiert, daß man über die wesentlichsten Punkte ins Reine kam. Hier steht die Aufklärung der Konstitution des Styracins und des Cinnameïns in vorderster Reihe. Aber auch bei anderen Harzprodukten wurden die begleitenden

Beisubstanzen gut und eingehend studiert. Stark vernachlässigt wurden dagegen die eigentlichen Harzkörper der Benzharze und der Umbelliferenharze.

Hier griffen nun Hlasiwetz und Barth mit einer ganz neuen Methode ein, die von vornherein sehr interessante Resultate lieferte, mit der Kalischmelze.[1]) Nicht daß vor ihnen niemand sich dieser Methode bedient hätte. Schon Gay Lussac hatte 1829 die Einwirkung schmelzenden Kalis auf organische Substanzen studiert, später dann u. a. auch Gottlieb[2]) dasselbe z. B. auf Zucker, Gummi, Stärke, Mannit einwirken lassen, auf Harze war diese eigenartige Methode der Oxydation noch nicht übertragen worden. Schon früher hatten Hlasiwetz und Barth[3]) die von Hlasiwetz[4]) isolierte und genau studierte Guajacharzsäure mit Kalihydrat verschmolzen und hierbei die Protocatechusäure unter den Oxydationsprodukten gefunden. Sie hatten die Schmelze angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, den Äther abgezogen, den Rückstand in Wasser gelöst, mit Bleiacetat gefällt, die Bleifällung mit Schwefelwasserstoff zerlegt und umkristallisiert — eine Methode, die sie auch fernerhin beibehielten. Sie erkannten, daß die von ihnen hierbei aus der Guajacharzsäure oder dem gereinigten Harze, was sie meistens verwendeten, erhaltene Säure die gleiche Zusammensetzung hat wie Hesses Carbohydrochinonsäure,[5]) Streckers Protocatechusäure,[6]) Kolbe und Lautemanns Oxysalicylsäure, Matthiesen und Fosters[7]) Hypogallussäure und die aus Maclurin

---

[1]) Hlasiwetz & Barth, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 51, 2 (1865), S. 160 und Liebigs Ann. 134 (1865), S. 265 (Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 364. Chem. Centr. 1865, S. 577); Sitzungsber. d. Wien. Akad. 53, 2, S. 49 und Liebigs Ann. 138, S. 61 (Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 293. Journ. pr. Chem. 98, S. 158); Sitzungsber. d. Wien. Akad. 53, 2 (1866), S. 497 und Liebigs Ann. 139 (1866), S. 99 (Journ. pr. Chem. 99, S. 225). Mitarbeiter von Hlasiwetz war bei diesen Studien neben Barth bes. Grabowsky.

[2]) Liebigs Ann. 52 (1844), S. 121.

[3]) Ueber zwei neue Zersetzungsprodukte aus dem Guajacharz, Liebigs Ann. 130 (1864), S. 346. Vgl. auch die frühere Arbeit von Hlasiwetz, Ueber Buchenholztheerkreosot und die Destillationsprodukte des Guajacharzes. Liebigs Ann. 106 (1858), S. 361. (Völckel, Ueber die Produkte der Destillation des Guajacharzes ebenda 89 (1854), S. 345).

[4]) Liebigs Ann. 119 (1861), S. 266.

[5]) Liebigs Ann. 112, S. 52 und 114, S. 292. Hesse ist der Entdecker der Säure.

[6]) Liebigs Ann. 118, S. 285.

[7]) Liebigs Ann. Suppl. 1, S. 333 und 2, S. 378.

erhaltene Säure, die die Formel $C_7H_6O_4$ besitzt.[1]) Daneben trat eine zweite Säure der Formel $C_9H_{10}O_3$ auf.

Diese Untersuchungen regten sie nun an auch andere Harze ebenso zu behandeln, sie mit schmelzendem Kali zu zersetzen. Sie hatten erkannt, daß die bisher aufgestellten Harztheorien unzureichend waren und „von dürftigen Kenntnissen abgeleitet". „Wir haben", sagten sie,[2]) „nach solchen Zersetzungen übrigens erst gesucht, nachdem wir uns bei manchen Harzen durch vorläufige Versuche überzeugt hatten, daß auf dem bisher befolgten Wege durch Lösungsmittel, Bleifällungen u. dgl. Trennungen und Isolierungen dieser Gemische keineswegs zu erzielen sind oder durch sie nichts mehr zu erfahren ist als man schon weiss". Und weiter: „Das was wir ermittelt haben, wird uns übrigens nöthigen (vielleicht auf dialytischem Wege) auf Methoden zu sinnen, diese ursprünglichen Bestandtheile der Harze auszulösen, denn unsere Resultate, weit entfernt den Gegenstand zu erschöpfen, sind nur, wenn auch sehr bedeutsame Fingerzeige für fernere Untersuchungen."

Für die Terpenharze wollen sie die Heldtsche Erklärung gelten lassen. Sie wenden sich daher zunächst der Benzoë, der Aloë, dem Drachenblut und dem Galbanum,[3]) dann der Asa, dem Gummigutt[4]) und endlich dem Acaroïd, Sagapen und Opopanax, sowie der Myrrha[5]) zu. Sie verschmolzen dieselben nach oberflächlicher Reinigung mit Kalihydrat (1:3) und behandelten das Reaktionsprodukt meist in der oben beschriebenen Weise. Sie erhielten:

Protocatechusäure: aus Guajac, Benzoë, Drachenblut, Asa foetida, Myrrha, Acaroïd, Opopanax;
Paraoxybenzoësäure: aus Benzoë, Drachenblut, Aloë, Acaroïd;
Phloroglucin: aus Drachenblut und Gummigutt;
Resorcin: aus Galbanum, Asa, Sagapen (wahrscheinlich überhaupt aus allen Umbelliferon liefernden Harzen) und Acaroïd.

Daneben trat (als sekundäres Produkt aus Protocatechusäure) Brenzkatechin auf. Vereinzelt wurde erhalten: Orcin aus Aloë, Isuvitinsäure und Brenzweinsäure aus Gutti, Benzoësäure aus Benzoë und

[1]) Die Protocatechusäure ist dann später aus vielen Harzen erhalten worden; vgl. die Zusammenstellung in Fehlings Handwörterbuch 5, S. 863.

[2]) Ueber einige Harze. Zersetzungsprodukte derselben durch schmelzendes Kali, Liebigs Ann. 134 (1865), S. 265.

[3]) Liebigs Ann. 134, S. 265.

[4]) Liebigs Ann. 138 (1866), S. 61.

[5]) Liebigs Ann. 139 (1866), S. 77.

Drachenblut. Niemals fehlten Fettsäuren, besonders Essigsäure und ihre Homologen.

Der Herkunft dieser Produkte spürte nun Hlasiwetz, der sich wohl bewußt war, daß ihm die Kalischmelze nur Zersetzungsprodukte liefern könne, weiter nach. Es gelang ihm zunächst für die aus Aloë erhaltene Paraoxybenzoësäure die Muttersubstanz zu finden[1]) in Gestalt einer neuen, schon von Rochleder aus der Aloë isolierten Säure. Indem er die Aloë mit verdünnter Schwefelsäure kochte und dann mit Äther ausschüttelte, erhielt er die Paracumarsäure, eine Säure, die mit Kali verschmolzen, in der Tat p-Oxybenzoësäure liefert. Das von ihm selbst mit Grabowsky[2]) studierte, aus Galbanum dargestellte Umbelliferon, erkannte er als die Muttersubstanz des bei der Kalischmelze gefundenen Resorcins — es liefert mit Kali verschmolzen diesen Körper — und endlich gelang es ihm und Barth[3]) aus der Asa foetida durch Fällen der alkoholischen Harzlösung mit Blei eine Säure zu isolieren, die von ihm Ferulasäure[4]) genannt und als die Muttersubstanz der Protocatechusäure erkannt wurde. Für das Phloroglucin nimmt er als Muttersubstanz Glykoside und Phloroglucide an, offenbar im Hinblick auf die Tatsache, daß einige aus Milchsäften hervorgehende Harzprodukte (Jalappe, Scammonium) bereits als Glykoside erkannt worden waren. Für das Orcin und die p-Oxybenzoësäure aus der Aloë erhalten (dieselbe erwies sich als ein sehr gutes Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Säure) glaubt er die Aloëresinsäure als Muttersubstanz annehmen zu können.

Hlasiwetz und Barth, die die Produkte der Kalischmelze auch mit denen der trockenen Destillation verglichen,[5]) untersuchten dann auch künstliche Harze, Acrylharze und Aldehydharze.[6]) Auf dieselben wirkte aber schmelzendes Kali kaum oder unvollständig ein, ebenso verhielten sich die Colophonharze. Um zu ermitteln, ob eine Beimengung von Gummi von Einfluß auf das Harz sei, verschmolzen sie

[1]) Ueber eine neue, der Cumarsäure isomere Säure, Liebigs Ann. 136 (1865) S. 31.

[2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. 53, 2 (1866), S. 497.

[3]) Liebigs Ann. 138 (1866), S. 61.

[4]) Die Ferulasäure wurde von Tiemann und Nagai (Ber. d. d. chem. Ges. 1876, S. 54, 416 und 1878, S. 646) als Methylkaffeesäure erkannt.

[5]) Vgl. z. B. die Tabelle in Wiesner, Die Gummiarten, Harze und Balsame. Erlangen 1869, S. 74.

[6]) Künstliche Harze aus Zimtöl hatte bereits Mulder (Journ. pr. Chem. 18, S. 385. Ann. Pharm. 34, S. 149) beschrieben. Ausführl. Refer. in Gmelins Handb. 4. Aufl. III. S. 620.

auch Gummi. Sie erhielten aber neben einem eisengrünenden Körper nur Bernsteinsäure. Sie gingen dann einen Schritt weiter und versuchten zunächst durch wasserentziehende Mittel aus ätherischen Ölen (Bittermandel-, Nelken-, Rauten-, Anis-Öl) „künstliche Harze" darzustellen. Sie erhielten bei vorsichtigem Eintragen von Phosphorsäureanhydrid in Bittermandelöl in der Tat ein colophonähnliches, benzoëartiges Harz, welches aber nur zum Teil in Äther löslich und in Alkohollösung nicht mit Bleizucker fällbar war und mit Kali verschmolzen Benzoësäure und p-Oxybenzoësäure lieferte. Das ähnlich aus Eugensäure dargestellte Eugenharz lieferte hierbei Protocatechusäure. Andere Öle gaben schlechte Resultate. Barth[1]) hat dann diese künstliche Harzbildung weiter verfolgt. Er behandelte ätherische Öle (Lavendel-, Terpentin-, Wachholderöl) mit alkoholischer Kalilauge und erhielt auch gelbe Harze. Diese künstlichen Harze lieferten in der Kalischmelze aber nur niedrige Glieder der Fettsäurereihe und der Kamphresinsäure verwandte Körper.

Für Hlasiwetz bildete dann die Protocatechusäure und das Phloroglucin das Übergangsglied zu einer Reihe von Untersuchungen über die Gerbstoffe und deren Beziehungen zu den Harzen und diese Studien dienten ihm schließlich als Grundlage für eine Theorie der Harzbildung.[2]) Er ging bei Betrachtung der Gerbstoffe davon aus, daß, wie Strecker, Stenhouse u. a. gezeigt, viele Gerbsäuren glykosidischen Charakter besitzen. Er unterscheidet daher: Glucoside (Glucose abspaltend), Phloroglucide (Phloroglucin abspaltend), Phloroglucoside (Glucose und Phloroglucin abspaltend), ferner Gummide, Mannide, stickstoffhaltige Glucoside. Er studierte zunächst die Einwirkung von Kali auf die Phlobaphene[3]) und erhielt sowohl beim Chinaphlobaphen, wie dem Pinus-, Filix-, Aesculus- und Ratanhiarot stets Protocatechusäure. Dann zog er andere Verbindungen aus den oben genannten Gruppen zur Kalischmelze heran und erhielt nun folgendes allgemeines Resultat:

Protocatechusäure liefernde Verbindungen sind:

Chinasäure,	Ferulasäure,
Piperinsäure,	Eugensäure,
Kaffeesäure,	Guajacharzsäure.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867. S. 508.

[2]) Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze, Liebigs Ann. 143 (1867), S. 290.

[3]) Der Name rührt von Stahelin und Hofstetter her.

Protocatechusäure liefernde Phlobaphene sind:
Chinarot,
Chinovarot,
Pinusrot.

Protocatechusäure und Phloroglucin liefernde Verbindungen sind:

Maclurin,	Quercetin,
Luteolin,	Scoparin.
Catechin,	

Protocatechusäure und Phloroglucin liefernde Phlobaphene sind:

Filixrot,	Aesculusrot.
Ratanhiarot,	

Schon aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß einige in Harzen vorkommende Substanzen die gleichen Zersetzungsprodukte liefern wie einige gerbstoffartige Körper, besonders die Phlobaphene. Darauf glaubte Hlasiwetz folgende Harzbildungstheorie aufbauen zu können. Er sagt: „Man kann, wenn die Pflanzenphysiologen eine Abstammung des Harzes aus Gerbstoffen behaupten,[1]) chemischerseits dieser Behauptung um so weniger widersprechen, als nicht nur durch diese Äußerlichkeiten, sondern auch durch ihre Zersetzungsprodukte manche Harze und Gerbstoffe eine Beziehung zu einander zu erkennen geben". Hlasiwetz sagt hier absichtlich „manche Harze", denn für die „Terpenharze" nimmt auch er die Entstehung aus den Terpenen an und leitet die Verschiedenartigkeit der einzelnen Terpenharze von der Verschiedenartigkeit der Grundterpene ab. Die erste große Gruppe der Terpenharze von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ (Terpentinharz, Bdellium, Ceradia, Copaiva, Elemi, Icica, Mastix, Sandarac) leitet er folgendermaßen ab:



$$2\,(C_{10}H_{16}) + 3\,O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O,$$

die zweite kleinere der Formel $C_{20}H_{30}O_3$ (Ladanum, Euphorbium, Olibanum, Copaivasäure) wie folgt:



$$2\,(C_{10}H_{16}) + 4\,O = C_{20}H_{30}O_3 + H_2O.$$

Er kochte nun die entsprechenden Terpene mit alkoholischem Kali längere Zeit oder erhitzte im Rohr, dampfte ein, säuerte mit Schwefelsäure an und schüttelte mit Äther aus. Er erhielt dabei allerdings Harze, aber dieselben stimmten nicht mit den natürlichen überein.

[1]) Wiesner, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 51, S. 16. Chem. Centralbl. 1856, S. 756.

Die Frage der Entstehung der Terpenharze aus Terpenen blieb also nach wie vor ungelöst.[1])

Hlasiwetz hat dann in Wiesners Buche „Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame",[2]) in dem eine durch eigene Beobachtungen vervollständigte pharmakognostische Übersicht über alles damals von den Harzen bekannte zusammengestellt zu finden ist und in welchem Hlasiwetz das Kapitel „Zur Chemie der Harze" bearbeitete, seine Anschauungen am Schlusse dieses Kapitels resumiert. Da dies Resumé den Stand der chemischen Harzforschung und die damals maßgebenden Ansichten über die Harzbildung sehr gut fixiert, sei es im folgenden mitgeteilt:

1. Die Harze bilden keine Gruppe chemisch zusammengehöriger Körper wie die Fette etwa.

2. Sie sind, wie es scheint, sämtlich Produkte langsamer Oxydationsprozesse, denen in manchen Fällen eine Verdichtung einfacherer Verbindungen zu höheren Polymeren vorausgeht.

3. Es bilden sich (echte) Harze aus Kohlenwasserstoffen von der Formel der Terpene $C_{10}H_{16}$. Dieser in den Pflanzen so gewöhnliche Vorgang ist künstlich nachahmbar.

Eine Desoxydation der Harze zu Terpenen ist noch nirgends beachtet worden; wohl aber zerfallen Harze bei der trockenen Destillation in ähnliche Kohlenwasserstoffe wie die sind, aus denen sie entstanden.

4. Die Terpenharze sind schwache Säuren; manche derselben sind kristallisierbar. Die Natur liefert sie oft gemischt mit unveränderten Terpen, welches sich mit Wasser davon abdestillieren läßt. Das von Terpen befreite Harz ist dann geruchlos, fest und durch schmelzendes Kali wenig veränderlich.

5. Es oxydieren sich zu Harzen Aldehyde der verschiedensten Art. Das Harz des gewöhnlichen Essigaldehyds und das Akrylharz sind bekannte Beispiele. Der Aldehyd der Benzoësäure, das Bittermandelöl, gibt ein dem Harz der Benzoë in Zusammensetzung und Verhalten sehr ähnliches Harz. Auch der Kampfer, den man vielfach als eine Art Aldehyd betrachtet, läßt sich verharzen.

Spätere Versuche werden diese Beispiele noch vermehren.

Oxydiert man solche Harze mit schmelzendem Kali, so erhält man die den Aldehyden zugehörigen Säuren und entfernteren Derivate.

Ihrer Zusammensetzung nach scheinen diese Harze (wie auch die vorigen) Übergangsglieder zwischen den Aldehyden und den betreffenden Säuren.

6. Es oxydieren sich zu Harzen Substanzen von der Natur aldehydartiger Säuren (Eugensäure, Guajacol . . .). Die Harze selbst zeigen das generelle Verhalten der vorigen.

---

[1]) Liebig bemerkt (Handb. d. Chem. Heidelberg 1843, S. 1069), „dass die Harze, wenn auch durch Oxydation aus den Oelen entstehend, dennoch keine einfachen Oxyde der Oele sind, sie sind entstanden, indem eine gewisse Menge Wasserstoff aus dem Oele austritt, welcher durch Sauerstoff ersetzt wird."

[2]) Erlangen, F. Enke 1869, S. 81. Wertvoll ist darin besonders eine Übersicht aller bis dahin bekannten harzliefernden Pflanzen.

7. Aus Alkoholen, ein- und mehratomigen, aus Fettsäuren und sogenannten Pflanzensäuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure, Äpfelsäure u. s. w.), aus Zuckerarten, den sogenannten Kohlehydraten und verwandten Verbindungen ist die Entstehung von (echten) Harzen noch nicht beobachtet worden.

Ob die sogenannten aromatischen Säuren, Benzoësäure, Zimtsäure, Anissäure u. s. w. nicht unter Umständen zu Harzen desoxydierbar sind, bliebe zu versuchen.

8. Leicht verharzen oft Amide, besonders die der aromatischen Reihen, und ähnliche stickstoffhaltige Basen. Auch von einigen Akaloïden ist bekannt, daß sie manchmal unter den allgemeinen Bedingungen der Verharzung basische Harze geben, auch wohl als solche in der Natur vorkommen (Chinoïdin).

9. Die kompliziertesten Harzgemische sind die Gummi- oder Schleimharze. Das eingemengte Gummi bleibt beim Behandeln mit Alkohol unlöslich zurück. Aus dem in Alkohol löslichen Harz lassen sich durch andere Lösungsmittel noch einige, wenn auch ziemlich unvollkommene Scheidungen verschiedener harziger Bestandteile bewerkstelligen.

Es kommen auch kristallisierte Verbindungen fertig darin vor (Ferulasäure des Asants . . . .). Die Behandlung mit schmelzenden Alkalien zeigt, daß sie der Hauptmenge nach Umwandlungsprodukte von Substanzen der aromatischen Reihen sind und weist auch eine Beimischung von Terpenharzen nach.

Sie liefern außerdem Zersetzungsprodukte, die sonst auch aus Gerbstoffen, Phlobaphenen und Verbindungen von der Natur des Quercetins, Morins, Maclurins u. s. w. erhalten werden können, und diese machen es wahrscheinlich, daß man es hier mit einer Art Detritus dieser Substanzen zu tun hat.

10. Das Harzmehl der Physiologen hat mit den eigentlichen Harzen (3—6) wenig mehr gemein als eine gewisse harzähnliche amorphe Beschaffenheit und einige Löslichkeitsverhältnisse.

Es ist wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt von Gerbstoffen und verwandten Substanzen in erster, von Amylum und Cellulose in letzter Linie.

11. Das Jalappaharz und das Scammonium zeigen, daß sich gewisse Harzsäuren mit Zucker zu Glucosiden verbinden können.

12. Alle Harze sind Produkte einer sogenannten regressiven Stoffmetamorphose und gelten insgemein als Auswurfstoffe.

Daß ihre Gegenwart in der Pflanze für die Bildung und Umsetzung anderer Verbindungen ganz bedeutungslos sei, ist jedoch kaum annehmbar.

13. Harze und harzartige Stoffe finden sich fast in allen Pflanzenteilen, in den Wurzeln, dem Stamm, in Rinde, Blättern, Blüten, Früchten, Samen. Manche Pflanzengattungen übrigens (Gräser, Cerealien z. B.) sind fast harzfrei. Auch Pilze, Schwämme, Algen, Wasserpflanzen scheinen kein echtes Harz zu enthalten.

Ob das als Bestandteil des Chlorophylls angenommene Harz nicht erst durch chemische Behandlung entstanden ist, wäre noch zu ermitteln. Diejenigen Harze, die wir im Handel haben, sind meistens aus Stämmen von Bäumen gewonnen.

Allgemein sind tropische Pflanzen harzreicher als nördlicher wachsende, und die Coniferen sind bei uns fast die einzigen Repräsentanten auffallend harzreicher Pflanzen, solcher zumal, die in allen ihren Teilen Harz führen.

Auffallend und noch nicht auf ihre Gründe zurückgeführt ist die Ansammlung von Harz in manchen Parasiten (Vogelleim).

Die Untersuchungen von Hlasiwetz und Barth bedeuten einen wesentlichen Fortschritt in der Chemie der Harze, nicht nur weil sie unsere Fortschritte über die in den Harzen vorkommenden Körper vermehrt, sondern ganz besonders, weil sie die Methodik der Untersuchung bereichert und die Theorien der Harzbildung vertieft haben. Wenn Hlasiwetz es ganz unterlassen hätte, auch über die von ihm nur gelegentlich studierten Terpenharze auf Grund unsicherer Prämissen sich Spekulationen hinzugeben, so würden wir ihm noch mehr Beifall zollen können. Bei diesen Harzen, die sich seiner Methode der Kalischmelze gegenüber gänzlich resistent verhielten (ihre Kenntnis wurde denn auch durch Hlasiwetz nicht erweitert), geht er von der Voraussetzung Roses aus, daß alle nach zwei Formeltypen zusammengesetzt sind. Diese Typen — Rose formuliert sie: $C_{40}H_{64}O_2$ und $C_{40}H_{64}O_4$, Hlasiwetz: $C_{40}H_{60}O_4$ und $C_{40}H_{60}O_6$ — dürften aber kaum zu halten sein, denn neuere Untersuchungen haben in manchen Punkten zu anderen Ergebnissen geführt. Die Verhältnisse liegen offenbar nicht so einfach.

Die Lücke, welche Hlasiwetz lassen mußte, hat dann A. P. N. Franchimont,[1]) dem wir (vgl. den botanischen Teil), eine sorgfältige anatomische und mikrochemische Studie über die Harzbehälter der Coniferen verdanken, anknüpfend an diese Untersuchungen, auszufüllen gesucht, indem er das Studium der Terpenharze wieder aufnahm. Er legte seinen Untersuchungen das Dammarharz des Handels zu Grunde, ging also von einer bez. ihrer Provenienz wenig zuverlässigen Harzsorte aus, deren Abstammung von einer Conifere erst noch zu beweisen wäre. Denn es war schon Brandes bekannt,[2]) daß der Dammar von Bäumen sehr verschiedener Familien stammt (Dammara, Shorrea) und wenn Franchimont von dem untersuchten Muster sagt: „cette sorte est d'ailleurs la seule qui se trouve communément dans le commerce d'Europe", so möchte man am ehesten an ein Dipterocarpeenharz glauben. Er trennte den Dammar durch Alkohol in zwei Harze, von denen das eine in Alkohol lösliche der Formel $C_{36}H_{60}O_3$ (aus dem Kalisalz abgeschieden aber der Formel $C_{36}H_{60}O_5$, auch wohl $C_{36}H_{62}O_7$ entsprechend!), das andere in Alkohol unlösliche der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechen soll. Von ersterem, das den Charakter einer

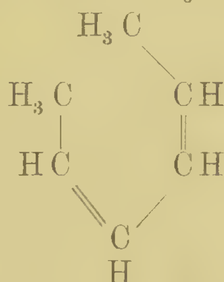
[1]) Rech. sur l'origine et la constitution chimique des résines des terpènes. Arch. néerl. sc. ex. et nat. VI (1871), p. 426 und Bijdrage tot de Kennis van het ontstaan en de chemische constitutie der zoogenaamde Terpeenharsen Acad. Proefschr. Leiden 1871.

[2]) Ueber das Damarharz, Arch. d. Pharm. 30 (1829), S. 1. (Dieser Jahrgang des Archivs ist Goethe gewidmet!)

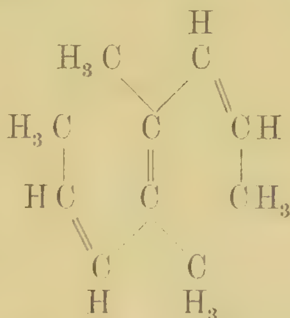
Säure besitzt, stellte er die Salze dar, oxydierte mit Permanganat, reduzierte, chlorierte, bromierte, sulfonierte und nitrierte, erhielt aber so widersprechende und auseinandergehende Resultate, daß es auf den ersten Blick klar ist, daß ihm ausschließlich Gemische vorgelegen haben. Bemerkenswert erscheint es, daß er von der Harzsäure bemerkt, daß sie ein Phenol (also ein Alkohol) und eine Säure sei.

Nachdem dann noch Elemi und Anime, zwei ebenso unsicher bestimmbare Harze, flüchtig untersucht worden waren, schreitet Franchimont, gestützt auf ein in jeder Hinsicht unzureichendes analytisches Material und eine mehr als zweifelhafte Harzsäureformel, alsbald zur Aufstellung einer Theorie der Harzbildung. Denn wie ein Fluch lastet es auf der Harzchemie, daß jeder, der auch nur einen Harzkörper, sei er auch noch so unvollkommen, untersucht hat, sofort eine auf alle Harze ausgedehnte Theorie aufstellen muß. Diese Hypothesen haben bisweilen die Wissenschaft gefördert, wie z. B. die von Roses Harzradikal, meist sind sie Spekulationen geblieben.

Franchimont leitet die eine Reihe der Harze: $C_{36}H_{60}O_3$ von dem Benzoterpen, dem er die Formel C_6H_{10} und die Konstitution:



gibt und die zweite Reihe von Naphthoterpen, dem er die Formel $C_{10}H_{16}$ und die Konstitution:



gibt, ab, d. h. er nimmt „offene Ringe" an. Es würde zu weit führen, wollte ich auf die Einzelheiten der Hypothese eingehen und die Art wie Franchimont dann die Terpene, die für ihn die Muttersubstanzen der Harze sind, mit den Gerbstoffen, die er als Harzmuttersubstanzen in den sezernierenden Zellen der Kanäle mikrochemisch nachgewiesen,

in Verbindung bringt. Er selbst sagt: „Il est bien entendu que la majeure partie des considérations émises en dernier lieu ne constitue que de simples hypothèses, dont la vérification exigera encore beaucoup de recherches“.

Es war also Franchimont nicht gelungen, die Lücke auszufüllen, die Hlasiwetz, Untersuchungen gelassen. Da die Kalischmelze auf die Terpenharze nicht einwirkte, versuchte es Schreder,[1]) ein Schüler von Hlasiwetz, auf einem anderen Wege zum Ziele zu kommen: Er griff auf die Salpetersäure zurück, die schon früher Bromeis,[2]) Rabourdin,[3]) Kachler[4]) (bei Hlasiwetz), Cailliot,[5]) Schwanert,[6]) Carleton, Williams,[7]) Svanberg und Eckmann[8]) u. a. auf Harzprodukte und Öle hatten einwirken lassen.[9]) Schreder erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Colophonium: Isophtalsäure ($C_8 H_6 O_4$) und Trimellithsäure ($C_9 H_6 O_6$), in den Laugen eine kamphresinsäureähnliche Substanz und Terebinsäure. Emmerling[10]) fand zwar auch Trimellithsäure, besonders aber Essigsäure bei der Chromsäureoxydation der Abietinsäure, und keine Terebinsäure und Isophtalsäure. Da nun Schreder durch gleiche Behandlung des Terpentinöls (mit Salpetersäure) wie Cailliot Terephtalsäure und Williams dabei Terebinsäure und Pyroterebinsäure erhielt,[11]) so war dadurch die erste wirkliche Brücke zwischen den Terpenen und Terpenharzen geschlagen: beide liefern dieselben oder doch ähnliche Oxydationsprodukte. Noch interessanter ist die von Mach[12]) beobachtete Entstehung einer Ketonsäure der Formel: $C_{10} H_{16} O_3$ (weißes Pulver vom Schmelzpunkt 123°) bei der Behandlung von Abietinsäure mit Permanganat in alkalischer Lösung. (Emmerling[13]) hatte hierbei nur Endprodukte erhalten.)

[1]) Ueber die Oxydationsprodukte des Colophoniums und Terpentinöls, Liebigs Ann. 172 (1874), S. 93.

[2]) Liebigs Ann. 37, S. 297.

[3]) Liebigs Ann. 52, S. 392.

[4]) Liebigs Ann. 159 (1871), S. 281.

[5]) Liebigs Ann. 64 (1848), S. 376.

[6]) Liebigs Ann. 128, S. 116.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 6, S. 1094.

[8]) Journ. f. Chem. 66, S. 219.

[9]) Vgl. auch oben S. 111.

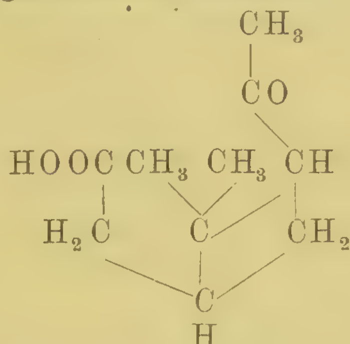
[10]) Beitr. zur Kenntn. der Abietinsäure. Ber. d. d. chem. Ges. 12 (1879), S. 1441.

[11]) Vgl. dazu die neueren Arbeiten: Roser (Ber. d. d. chem. Ges. 1882, S. 293), Fittig und Krafft (Liebigs Ann. 208, S. 74), Schryver (Journ. chem. Soc. 1893, 1, p. 1327) erhielt bei der Oxydation des Terpentinöls mit Chromsäuregemisch: Terebinsäure, Terpenylsäure und eine geometrisch isomere Kamphoronsäure.

[12]) Monatsh. f. Chem. 15 (1894), S. 627.

[13]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, S. 1411.

Eine Ketonsäure gleicher Formel hat nämlich Bayer[1]) auch bei der Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat erhalten. Er nennt sie α-Pinonsäure[2]) und gibt ihr die Formel:



Da es aber nicht glücken wollte, durch Oxydation aus Terpenen künstliche Harze gleicher Zusammensetzung und gleicher Eigenschaften, wie sie in der Natur als Begleiter der entsprechenden Terpene vorkommen, darzustellen, schlug man zunächst den umgekehrten Weg ein und versuchte durch Reduktion Terpene aus Harzen darzustellen resp., ganz allgemein gesprochen, der Oxydation die Reduktion gegenüber zu stellen. Den Weg der von A. Baeyer[3]) zuerst angegebenen Reduktion mit Zinkstaub hat Ciamician betreten. Als Ciamician[4]) im Barthschen Laboratorium Abietinsäure mit Zinkstaub destillierte, erhielt er ein Destillat, das zuerst mit Wasserdampf und dann mit Natrium gereinigt ihm Toluol, Metaäthylmethylbenzol und Naphtalin lieferte und der Rückstand enthielt neben wenig Methylanthracen besonders Methylnaphtalin. Colophon lieferte die gleichen Produkte. — Benzoëharz[5]) ergab: Toluol daneben Xylol, Naphtalin und Methylnaphtalin, — Elemi (der in Alkohol unlösliche Rückstand): Toluol, Meta- und Para-Äthylmethylbenzol und Äthylnaphtalin, d. h. ähnliche Produkte wie Abietinsäure. War hierdurch auch die Ähnlichkeit des Grund-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29 (1896), S. 13. Sie bildet ein Öl.

[2]) Im Gegensatze zu Tiemann und Semmlers Pinonsäure.

[3]) Lieb. Ann. 140, S. 295.

[4]) Ueber das Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation mit Zinkstaub I. Abietinsäure und Colophon, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 1877 und Ber. d. d. chem. Ges. 11 (1878), S. 269; vgl. ferner: II. Benzoeharz, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 76 (1878) 2, S. 345 (Ber. d. d. chem. Ges. 11 (1878), S. 269); III. Elemiharz, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 77 (1878) 2, S. 443 (Ber. 11 (1878) S. 1344); IV. Ammoniakgummiharz, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 79 (1879) 2, S. 317 (Ber. 12 (1879), S. 1658). — Nuove sperienze sulle resine Gazz. Chim. Ital. 9 (1879), p. 304. — Zur Kenntnis des Aldehydharzes, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 81 (1880) 2, S. 346.

[5]) Dasselbe war aber, wie wir jetzt wissen (Tschirch und Lüdy, Arch. d. Pharm. 1893), trotzdem es mit Soda ausgekocht war, nicht frei von Benzoesäure, sondern enthielt noch Ester derselben.

atomkomplexes der Coniferenharze mit dem Elemi dokumentiert, so war doch die Reduktion zu heftig gewesen. Es waren die Grundkohlenwasserstoffe entstanden. Als Ciamician[1]) dann Ammoniakharz, nachdem das Gummi abgetrennt und die alkoholische Lösung zum Syrup abgedampft war, der Zinkstaubdestillation unterwarf,[2]) erhielt er: O-Äthylphenolmethyläther neben m- und p-Xylol und einem höheren Homologen der Benzolreihe ($C_{13}H_{20}$), also keine Naphtalinderivate wie bei den Terpenharzen. Auch Bötsch[3]) beschäftigte sich mit der Zinkstaubdestillation der Harze. Er fand z. B., daß Guajacharz dabei Toluol, Kreosol, m- und p-Xylol, Pseudocumol und Guajen liefert.

Dagegen gelang es Liebermann[4]) durch Behandeln von Pimarsäure und Abietinsäure mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor einen zu den Terpenen gehörigen Kohlenwasserstoff (vielleicht $C_{20}H_{34}$) darzustellen. Da auch die Brenzchinovasäure den gleichen Körper liefert, so bringt er diese zu den Coniferenharzsäuren und beide zu den Terpenen in Beziehung, betrachtet sie als Abkömmlinge der Terpene. Wegen ihrer ähnlichen Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure setzt er dann sowohl die Chinovasäure und die Brenzchinovasäure wie Pimar- und Abietinsäure zu den Körpern mit Cholesterinreaktion.[5]) Auch Haller[6]) erhielt aus den Coniferenharzsäuren mit HJ und P ein Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$, Vesterberg[7]) bei gleicher Behandlung der Pimarsäure Colophendihydrür: $C_{20}H_{34}$ (zuerst entsteht Colophen).[8]) Als Vesterberg[9]) dann sein α-Amyrin (aus Manila-Elemi) mit Phosphorpentachlorid behandelte, bekam er ein Triterpen, das α-Amyrilen: $C_{30}H_{48}$ und dann auch aus β-Amyrin ein β-Amyrilen.[10]) Wallach und Rheindorff[11]) griffen dann auf die trockene Destillation zurück, die schon in früherer Zeit — ich erinnere nur an die Arbeiten von Robiquet und Colin, Deville,

---

[1]) Ueber das Verhalten des Ammoniakgummiharzes bei der Destillation über Zinkstaub, Sitzber. d. Wien. Akad. 79 und Ber. d. d. chem. Ges. 12 (1879), S. 1658.

[2]) Wie wir jetzt wissen, enthält aber ein so dargestelltes Harz noch Salicylsäure als Tannolester (Tschirch u. Luz, Arch. d. Pharm. 1895).

[3]) Monatsh. f. Chem. I, S. 609 und 615.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 17 (1884), S. 1884.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885), S. 1803.

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885), S. 2165.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 19 (1886), S. 2167.

[8]) Vesterberg betrachtet Liebermann und Hallers Terpene als Gemenge von Colophen und Colophenhydrür.

[9]) Ber. d. d. chem. Ges. 20 (1887), S. 1242.

[10]) Ber. d. d. chem. Ges. 24 (1891), S. 3834.

[11]) Gewinnung von Terpenen aus Harzen, Lieb. Ann. 271 (1892), S. 308.

Pelletier und Walter, Thomson, Frémy, Bley und Diesel, Schiel, Tichborne, Anderson, Berthelot[1]) — studiert worden war und bei einigen Harzen zu Terpenen geführt hatte. Anknüpfend an eine Beobachtung von Friedburg,[2]) daß man bei der trockenen Destillation des Copal ein dem Limonen ähnliches Terpen erhalte, unterwarfen sie gepulverten Kauricopal der trockenen Destillation, leider ohne zuvor das allerdings nur in geringer Menge darin vorhandene Öl zu entfernen. Sie erhielten zunächst einen isoprenartigen Körper, dann einen sauerstoffhaltigen und endlich (25 % der Ausbeute) zwischen 154 und 164° Pinen, sowie bei 175° Dipenten.

Auch das Olibanum des Handels — es wurde übrigens vor dem Versuche gleichfalls nicht von dem Öle befreit — lieferte Pinen, Elemi Dipenten und Phellandren, Colophonium Pinen und Dipenten. Wallach und Rheindorff, deren Resultate übrigens dadurch kaum sehr wesentlich beeinträchtigt werden, daß sie die Harze nicht vollkommen von den beigemischten Ölen befreiten, gehen auch von der Vorstellung aus, daß „manche Harze Sauerstoff in einem Verhältnisse enthalten, welches darauf schließen läßt, daß diese Harze Oxydationsprodukte von Terpenen sein könnten", eine Vorstellung, die bekanntlich sehr alt ist.[3])

Auch von anderer Seite wurde den Produkten der trockenen Destillation der Harze, besonders natürlich des Colophoniums Aufmerksamkeit gewidmet. So erhielt u. a. Curie[4]) aus dem höchstsiedenden Anteile Metanaphtalin und Kelbe[5]) isolierte aus der Harzessenz Metaisocymol, welches er genau studierte, und wies Methylalkohol unter den Produkten der Colophondestillation nach.[6]) Tilden[7]) fand in der Harzessenz Isobutylaldehyd und mehrere Terpene — unter anderem Pinen $C_{10}H_{16}$ — dagegen kein Benzol oder Toluol. Bruylants[8]) bekam bei der Destillation der Pimarsäure mit Kalk neben Äthylen, Propylen, Amylen, Aceton, Methyl-Äthylketon, Diäthylketon

[1]) Vgl. oben S. 116.

[2]) Journ. amer. chem. Soc. New York 1890, p. 285. Die Notiz Friedburgs, die ich im Original nicht gesehen habe, dürfte sich auf Zanzibarcopal beziehen und nicht auf Kauricopal.

[3]) Vgl. oben S. 107 und besonders: Liebigs Ann. 13, S. 179, ebenda 44, S. 323, ebenda 63, S. 68. Jahresbericht 11, S. 265. Pogg. Ann. 29, S. 133.

[4]) Chem. News 30, S. 189. Jahresber. 1874, S. 453.

[5]) Liebigs Ann. 210 (1881), S. 1. Im Harzöl fand Kelbe (Ber. d. d. chem. Ges. 13, S. 888) Abietinsäure.

[6]) Kelbe und Lwoff, Ber. d. d. chem. Ges. 16 (1883), S. 351.

[7]) Harzessenz, Ber. d. d. chem. Ges. 12 (1880), S. 1604.

[8]) Ber. d. d. chem. Ges. 11 (1878), S. 447 u. Bull. de l'acad. roy. belg, (2) 61 (1876, März) u. 62 (1876, August).

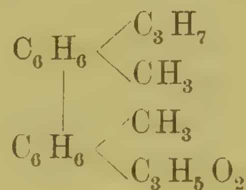
11*

Toluol, Dimethylbenzol, Methyläthylbenzol, auch Tereben und Ditereben, beim Colophonium die gleichen Produkte.

Emmerling[1]) erhielt bei der Destillation der Abietinsäure mit Chlorzink Heptylen, Maly[2]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Kohlenwasserstoffe, die er α-, β-, γ- usw. Abietin nannte. Renard[3]) isolierte aus den Destillationsprodukten des Colophoniums Hepten C_7H_{14}, das sich mit H_2SO_4 zu Dihepten polymerisiert. Bei der Destillation der Podocarpinsäure mit Kalk erhielt Oudemans[4]) Carpen (ein Terpen) p-Kresol und Hydrocarpol, bei der Zinkstaubdestillation Methanthren.

Als Tassinari[5]) Gummigutt mit Kali destillierte, erhielt er Limonen und Methylalkohol und in dem Rückstand fand sich neben Isuvitinsäure ein fruchtartig riechender Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, der vielleicht den olefinischen Kampfern angereiht werden kann und mit Geraniumaldehyd[6]) viele Ähnlichkeit besitzt.

Bruylants teilt sogar, gestützt auf seine Beobachtungen, eine Hypothese der Entstehung der Pimarsäure mit. „Die Erzeugung dieser verschiedenen Verbindungen sowohl als auch die Einwirkung der Hitze auf Natriumpimarat und die des Jodes auf Pimarsäure berechtigen mich," sagt er, „zu der Annahme, daß diese Säure durch Verbindung zweier Moleküle Terpentinöls $C_{10}H_{16}$ entstanden ist. In einem von diesen muß die Propylgruppe C_3H_7 durch Oxydation in Propionyl $C_3H_5O_2$ umgewandelt sein



Auch kann man a priori aus dieser Konstitutionsformel folgern, daß unter Einwirkung der Wärme das Molekül sich zersetzen und freies, nicht oxydiertes Tereben liefern wird, während der oxydierte Teil $C_{10}H_{14}O_2$:

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 12 (1879), S. 1444.

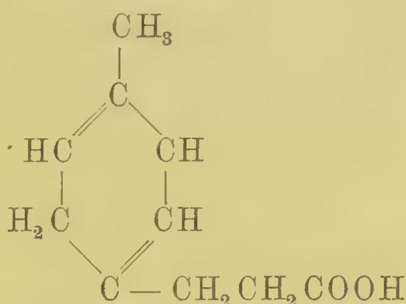
2) Liebigs Ann. 132, S. 249.

3) Compt. rend. 91, p. 419. Ber. d. d. chem. Ges. 20 (1880), S. 2000.

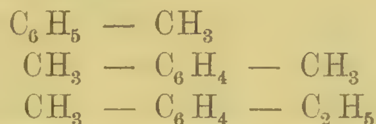
4) Liebigs Ann. 170 (1873), S. 249.

5) Gazz. chim. 26. 2, S. 248. Durch Ber. d. d. chem. Ges. 29 (1896) 4, S. 1112.

6) Ber. d. d. chem. Ges. 24 (1891), S. 201.



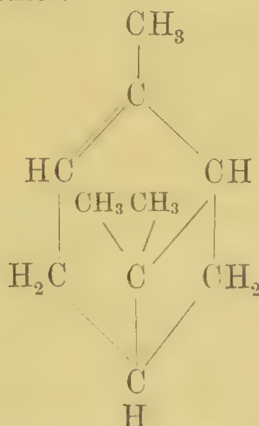
die aromatischen Kohlenwasserstoffe



sowie die Propion-, Essig- und Ameisensäure oder ihre entsprechenden Acetone geben wird."

Mittlerweile waren die Terpene sehr eingehend studiert worden.[1]) Es war vorwiegend durch Wallachs 1884 einsetzende Arbeiten[2]) ein neues Gebiet chemischer Forschung, die Chemie der Terpene, erschlossen worden.

So zahlreich aber auch die Arbeiten auf diesem weiten Gebiete heute schon sind, ganz sind die Akten darüber noch nicht geschlossen, welche Formel dem wichtigsten aller Terpene, dem Pinen, zuzuschreiben ist, wennschon die von Wagner[3]) aufgestellte, von Wallach und Bayer[4]) verteidigte Formel:



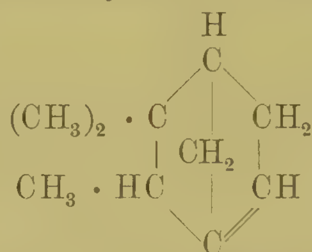
[1]) Vgl. die Zusammenstellung von Heusler, Die Terpene, Stuttgart 1896, Max Scholtz, Die Terpene, Stuttgart 1896 und den Abschnitt Terpene in Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen Braunschweig 1905.

[2]) Lieb. Ann. 225 (1884), 227, 230, 238, 239, 241, 245, 246, 252, 253, 258, 259, 263, 264, 268—272, 275—279, 281, 284, 286, 287, 289, 291, 296, 300, 302, 305, 306, 309, 312—315, 319, 323, 324, 327, 329, 331, 332, 336 (1904). Zusammenstellung bis 1891 in Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) S. 1525.

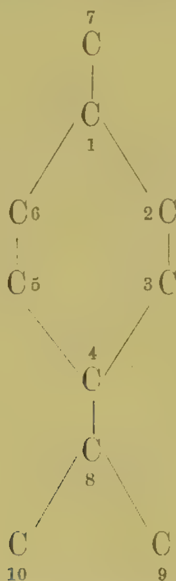
[3]) Wagners Arbeiten finden sich in den Ber. d. chem. Ges. 27, 29, 32 und 33.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29 (1896), S. 1. Bayers Arbeiten finden sich in den Ber. d. chem. Ges. 26 (1893) bis 32 (1899).

sehr vieles für sich hat und jetzt fast allgemein adoptiert ist. Tiemann und Semmler[1]) geben ihm jedoch eine andere Formel:



Wallach war dadurch zu überraschenden Resultaten gelangt, daß er zunächst zur Charakterisierung und Unterscheidung der Terpene, dann als Grundlage zur weiteren Erforschung derselben meist sehr gut charakterisierte Additionsprodukte mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren und besonders Nitrosylchlorid darstellte. Dadurch, daß man die Terpene zu dem Cymol, dem p-methyl-isopropylbenzol, in Beziehung brachte, ihnen also den Kern

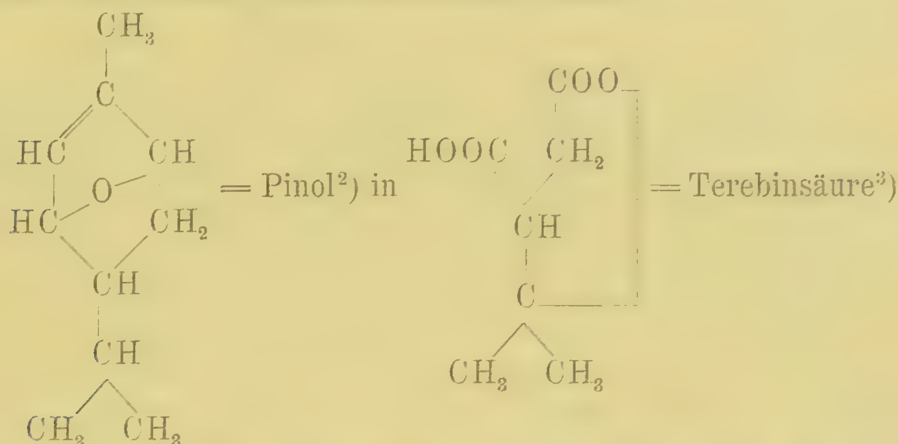


zu Grunde legte, ist eine Basis geschaffen worden, die sich außerordentlich wertvoll für die weitere Arbeit erwies, sowohl für die Terpene selbst wie die Hemi- und Polyterpene. Man fand, daß die Mehrzahl der Terpene einen Kern ringförmig verketteter Kohlenstoffatome besitzt. Nur das Geranien zeigt offene Kohlenstoffkette, ist also ein Methanderivat. Und zwar finden sich im Pinen,[2]) Kampfen, Fenchen eine, im Limonen, Dipenten, Sylvestren, Carvestren, Terpinen, Terpinolen und Thujen (vielleicht auch im Phelladren) zwei doppelte Bindungen.

[1]) Ebenda 28 (1895), S. 1344. Semmlers Arbeiten finden sich in den Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) bis 37 (1904).

[2]) Identisch damit sind Australen, Terebenten, Lauren, Oliben, Mossoyen, Menthen, Eucalypten.

Vom Pinen kann man leicht zum Pinol $C_{10}H_{16}O$ gelangen (Wallach) und dieses liefert mit Salpetersäure die schon mehrfach oben erwähnte Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ — nach Fittig[1]) Dimethylparakonsäure — die man ja auch unter den Oxydationsprodukten des Colophoniums erhalten hatte und die man sich durch Zersprengung des Kohlenstoffringes im Pinolmolekül entstanden denken kann:



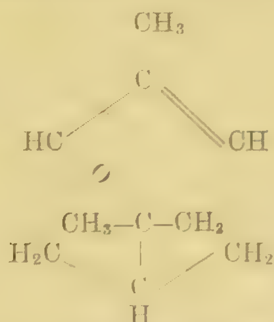
Dadurch wäre ein neues Glied in die die Harze und die Terpene verbindende Kette eingefügt, vorausgesetzt, daß es sich bewahrheiten sollte, daß Terebinsäure wirklich ein regelmäßig bei der Oxydation der Pimarsäure und Abietinsäure entstehendes Produkt ist.

Näher wie die Terpene selbst stehen jedenfalls die Polyterpene den Harzen. Man erhält solche in Form harziger Massen durch Behandeln ätherischer Öle mit Mineralsäuren oder starker Hitze. Die ersten kristallisierbar erhaltenen Polyterpene sind Vesterbergs oben erwähnte Amyrilene.

---

1) Liebigs Ann. 226, S. 375.

2) Wagner (Ber. d. chem. Ges. 27 und 32) schreibt der Pinol:



3) W. Tresor Lawrence gelangte (Proc. chem. soc. 15 (1899), p. 104) durch Oxydation der β-Isopropylglutarsäure mit Chromsäuregemisch zur Terpenilsäure, der er folgende Formel gibt:

$(CH_3)_2 \cdot C — O$————
$COOH \cdot CH_2 \cdot CH — CH_2\ CO$

Diese liefert bei der Oxydation mit Permanganat Terebinsäure.

Aber noch heute ist die Umwandlung eines Terpens in ein Harz, das gleiche Eigenschaften wie das besitzt, welches das Terpen in der Natur begleitete, nicht gelungen. Wir wissen seit hundert Jahren, daß viele ätherischen Öle verharzen. Es ist aber noch nicht gelungen, die hierbei entstehenden Körper in reiner Form zu isolieren und zu charakterisieren. Man konnte sie also noch nicht mit den echten Harzen vergleichen.

Dagegen ist es auf dem üblichen Wege schon mehrfach gelungen, sauerstoffhaltige Körper synthetisch aus den Terpenen darzustellen. So geht die bei der Reduktion des Nitrosopinens entstehende Base Pinylamin ($C_{10}H_{15}NH_2$) bei geeigneter Behandlung — Erwärmen der Pinylaminnitratlösung mit wässeriger Natriumnitratlösung — in einen Alkohol ($C_{10}H_{15}OH$) über, den Wallach[1]) Isocarveol genannt hat. Aber dieser Körper ist keineswegs ein Harz, sondern ein bei 215—218° siedendes Öl. Immerhin müssen diese Versuche fortgesetzt werden. So wäre z. B. der Übergang von Caryophyllen in Metacholestol zu versuchen, d. h. der Versuch zu machen, das Terpen des Copaivabalsams, das Caryophyllen ($C_{15}H_{24}$) über Caryophyllennitrosat ($C_{15}H_{24}NONO_3$), Isonitrosocaryophyllen ($C_{15}H_{23}NO$) und Amidocaryophyllen in Metacholestol ($C_{15}H_{23}OH$), d. h. in Metacopaivasäure überzuführen. Dieser Versuch wäre für die nähere Kenntnis der Harze um so wichtiger, als er auch nach einer andern Richtung hin Terpene und Harze miteinander und zu den Cholesterinen in Beziehung bringt, denn das Metacholestol bezeichnet Mach[2]) als das Anfangsglied einer Cholesterinreihe.

Ich habe schon oben erwähnt, daß bereits Berzelius bei der krist. Harzsäure des Arbol a brea-harzes (des Canarium-Elemis) und dann auch beim Brean bemerkt, daß die Formeln dieser Körper die des Cholesterins sind. Liebermann[3]) hat dann gezeigt, daß sein Oxychinoterpen (ein Begleiter des Chinovins), dem er den Namen Cholestol gibt, durch seine charakteristische „Cholesterinreaktion" (mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure) sowohl mit der Chinovasäure und der Brenzchinovasäure, wie auch mit der Pimar- und Sylvinsäure verbunden ist. „So wird", bemerkt er, „ein näherer Zusammenhang dieser Verbindungsgruppen mit dem Cholesterin nicht ganz unwahrscheinlich". Walitzky andererseits brachte dann die Terpene

[1]) Liebigs Ann. 277, S. 149.
[2]) Monatshefte f. Chem. 1894, S. 643.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885), S. 1803.

zu den Cholesterinen in Beziehung.[1]) Die Zahl der Harzbestandteile mit Cholesterinreaktionen hat sich seither mannigfach vermehrt. Vesterberg,[2]) der die Amyrine ebenfalls mit den Cholesterinen und Terpenen in Beziehung bringt, fand, daß die beiden Amyrine, die er aus Elemi isolierte (sowohl α wie β), die Liebermannsche Cholestolreaktion geben, d. h. in Essigsäureanhydrid gelöst und nach dem Erkalten mit konz. Schwefelsäure versetzt, zunächst rot, dann rasch violett und durch Blau hindurch grün gefärbt werden.[3]) Ebenso reagieren Urson,[4]) das ihm nahe verwandte Gentiol,[5]) Vitin[6]) und Abietinsäure,[7]) sowie viele Glieder der Terpengruppe. Mach nennt seine Metacopaivasäure wegen ihrer unverkennbaren Ähnlichkeit mit Liebermanns Cholestol geradezu Metacholestol. Ferner gaben die Liebermannsche Reaktion das Cinchol[8]) und das Onocol.[9]) Auf meine eigenen Beobachtungen komme ich später zurück.

Auch die Salkowski-Hessesche Cholestolreaktion zeigen eine Reihe von Harzsubstanzen. Löst man z. B. Amyrin[10]) in Chloroform, fügt konz. Schwefelsäure hinzu und schüttelt um, so färbt sich das Chloroform nach einiger Zeit blutrot und die Schwefelsäure zeigt Fluoreszenz. Diese Cholesterinreaktion, die vom Lupeol,[11]) Cinchol,[12]) Onocol,[13]) Quebrachol[14]) u. a. geteilt wird, ist, wie ich gezeigt

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 8, S. 235. Ber. d. d. chem. Ges. 18, S. 1808. Das Cholesterilen aus Cholesterin scheint ein Terpen zu sein.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20 (1887), S. 1242.

[3]) Vesterberg und Mach verwenden die Reaktion in der Burchardschen Modifikation (Zeitschr. phys. Chem. 14, S. 494). Sie lösen die Substanz zuerst in Chloroform.

[4]) Gintl, Monatsh. f. Chem. 1893, S. 260.

[5]) Goldschmidt und Jahoda. Sitzungsber. Wien. Akad. 100, 2.

[6]) Seifert, Monatsber. f. Chem. 1893, S. 726. Hier finden sich die Spektren der Reaktion beschrieben.

[7]) Seifert a. a. O. und Mach, Monatsh. f. Chem. 15 (1894), S. 627. Vgl. bez. der Harzsäure auch Storch, Ber. d. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. 9 (1887) S. 93 und Morawski, Mitth. d. technol. Gewerbemus. Wien und Benedikt, Analyse der Fette, Berlin 1892, S. 164. Die Fettanalytiker benutzen die Reaktion, um Harzsäuren wie überhaupt Terpenharze in Fetten nachzuweisen und nennen die Liebermannsche Cholestolreaktion: Storch-Morawskische Reaktion.

[8]) Hesse, Liebigs Ann. 228, 288—234, 375 und Thoms, Arch. der Pharm. 1897, S. 43.

[9]) Thomas a. a. O.

[10]) Vesterberg, Ber. d. d. chem. Ges. 20, S. 1246.

[11]) Likiernik, Ber. d. d. chem. Ges. 24, S. 183 u. 2709.

[12]) Vgl. Hesse. Lieb. Ann. 228.

[13]) Thomas a. a. O. S. 43.

[14]) Hesse, Lieb. Ann. 211 (1882), S. 272.

habe, auch Harzbestandteilen eigen,[1]) aber nicht allen Cholesterinen. Sie tritt z. B. beim Isocholesterin nicht ein.[2])

Eine dritte Cholesterinreaktion beschreibt Salkowski[3]): „Gießt man einige Tropfen der roten Chloroformlösung (der Chloroform-Schwefelsäurereaktion) in eine Schale, so färbt sie sich sehr schnell blau, dann grün, endlich gelb". Diese Probe scheint jedoch auf die Cholesterine vielmehr beschränkt zu sein wie die übrigen.

Endlich sei noch einer vierten Reaktion gedacht, von der Mach[4]) folgendermaßen berichtet: „Wird Abietinsäure auf einem Uhrglase mit drei Volumen konz. Salzsäure und einem Volumen Eisenchloridlösung vorsichtig zur Trockne gebracht, so löst sich ein Teil der Substanz auf, während die ungelöst gebliebenen Kriställchen eine violette, dann ins bläuliche sich ziehende Färbung annehmen. Auch diese Reaktion teilt die Abietinsäure mit dem Cholestearin, dem Gentiol und dem Urson wie W. Gintl jun.[5]) nachgewiesen hat".

In der „Ofversikt af nagra i växtriker förekommande med amyrin och Kolesterin besläktade enatomiga alkoholer", die Vesterberg seiner Abhandlung[6]) anhängt, finden sich folgende Körper aufgeführt: α-Lactucerol, β-Lactucerol, Sycocerylalkohol, Hydrocarotin, Quebrachol, Cupreol, Cinchol, Cholestol, Cerosin, Illicylalkohol, Mokylalkohol, Alcohol ilicique, Phytosterin, Paracholesterin, Caulosterin, α- und β-Amyrin.

Jedenfalls sind wir aus vorstehenden Beobachtungen berechtigt den Schluß zu ziehen, daß die Terpenharze oder doch wenigstens in den Terpenharzen vorkommende Substanzen einerseits zu den Terpenen, andererseits zu den Cholesterinen in Beziehung stehen.

Im Vorstehenden habe ich die allgemeine Entwicklung der Chemie der Harzkörper in der Periode seit Hlasiwetz und die Studien besprochen, welche die Grundlage für Spekulationen über den inneren Bau und die Beziehungen der Harze zu anderen Körperklassen bildeten. An Spezialarbeiten über einzelne Harze ist diese Periode im Vergleich zu anderen Gebieten der organischen Chemie relativ arm. Da bei so unendlich vielen Reaktionen in der organischen Chemie, die gerade in dem besprochenen Abschnitte eine ganz ungeahnte

---

[1]) Tschirch u. Halbey, Arch. d. Pharm. 1898, S. 487.

[2]) E. Schulze, Journ. pr. Chem. 1873, S. 163.

[3]) Arch. f. Physiol. 6, S. 207. Zeitschr. f. anal. Chem. 11 (1872), S. 443. Dort sind auch die Beziehungen zur Pettenkoferschen Gallensäureprobe angegeben.

[4]) Monatsh. f. Chem. 15 (1894), S. 632.

[5]) Monatsh. f. Chem. 1893, S. 260.

[6]) Kemiska studier ofver nagra hartser, Upsala 1890.

mächtige Entwicklung erfuhr, „Harzschmieren“ als unliebsame Nebenprodukte auftraten, die fortzuschaffen eine der vornehmlichsten Aufgaben des Arbeitenden wurde, so geriet der Begriff „Harz“ überhaupt in Mißkredit und wurde fast identisch mit Schmiere überhaupt. Daher kam es, daß sich so wenige Chemiker mit ihnen beschäftigten und man dieselben gern dem Pharmakognosten und Botaniker überließ. Man wußte nichts Rechtes damit anzufangen. Ganz charakteristisch ist es daher, daß Beilstein in seinem vortrefflichen Handbuche der organischen Chemie[1]) als Hauptquelle für die Harze ein botanisches Werk aus dem Jahre 1873 — Wiesners Rohstoffe[2]) — anführt, in dem naturgemäß die pharmakognostische, warenkundliche Seite im Vordergrunde steht, in dem aber allerdings auch chemische Notizen enthalten sind.

Von Harzuntersuchungen, die sich in ihrer Methodik meist an die älteren Untersuchungen anschließen, sind aus dieser Periode zu erwähnen: Hertz[3]) über den Stocklack, J. M. Stillmann,[4]) sowie Benedikt mit Ehrlich und Ulzer[5]) über den Schellack, Gascard[6]) über den Gummilack, Flückiger[7]) über das Bdellium, Reichardt[8]) über den Mastix, Stenhouse und Groves[9]) über das Weihrauchharz (Conimaharz), Fristedt[10]) über den Mekkabalsam, Stenhouse and Groves[11]) sowie Wallach[12]) über Elemisorten, Masing,[13]) Jahns,[14]) Schmieder[15]) über Agaricum, Umney[16]) und Peinemann[17]) über

---

[1]) 3. Aufl. 1897, III. Band, S. 552.

[2]) Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, Leipzig 1873.

[3]) Der rohe Schellack und eine neue, darin enthaltene stickstoffreiche Säure. Arch. der Pharm. 55 (1876), S. 234. Farner und ich konnten die hier beschriebene Sarkosinsäure aus rohem Stocklack nicht erhalten.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, S. 754.

[5]) Monatsh. f. Chem. 9 (1889), S. 157 u. 579.

[6]) Journ. de Pharm. 1893, I, p. 365.

[7]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1869, Nr. 8.

[8]) Arch. d. Pharm. (3) 26 (1888), S. 154.

[9]) Ber. d. d. chem. Ges. 9 (1876), S. 75. Dieselben isolierten eine krist. Substanz der Formel $C_{46}H_{76}O$, die bei 175° schmilzt.

[10]) Upsala Läkareform Förh. 11, p. 657 (Pharm. Handelsblatt d. Pharm. Zeit. 1876, August).

[11]) Liebigs Ann. 180 (1876), S. 254.

[12]) Liebigs Ann. 250 (1889), S. 103.

[13]) Arch. d. Pharm. 1875, S. 111.

[14]) Ebenda 1883, Heft 4.

[15]) Dissert. Erlangen 1886.

[16]) Pharm. Journ. 22 (1891), p. 449 u. 23 (1893), p. 215.

[17]) Apotheker Zeit. 1894, S. 8.

afrikanischen Copaivabalsam, Rennie u. Goyder[1]) über das Harz von Ficus rubiginosa und macrophylla, Wood, Spivey und Easterfield[2]) über den Churus, Hartzer[3]) über Eucalyptusharz, Maiden[4]) über den australischen Sandarak, Canzoneri[5]) über Thapsiaharz, Rump[6]) und dann Löwe[7]), sowie Theegarten[8]) und Salkind[9]) über die Benzoe, Brix[10]) über den Copaivabalsam, Flückiger[11]), Werner[12]), Guibourt[13]) über den Gurjunbalsam, Haussner[14]) über das dem Gurjun verwandte Minjak-Lagam, Flückiger[15]) über das Euphorbium, B. Graf[16]) über das Dammarharz, Valenta[17]) über das Doonaharz (ein Dammar), Bamberger[18]) über die Xanthorrhoeaharze,

---

[1]) Journ. chem. soc. 1892, I, p. 916 (vgl. auch de la Rue u. Müller, Phil. Transact. 1860, S. 43). Dieselben fanden darin einen krist. Körper der Formel $C_{34}H_{56}O_2$ oder $C_{34}H_{54}O_2$.

[2]) Journ. chem. Soc. 69, p. 539.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 9 (1876), S. 314.

[4]) Chem. Rev. III (1896), Nr. 50. Pharm. Jahresber. 1896, S. 85.

[5]) Journ. de pharm. 1895, I, p. 316.

[6]) Studien über d. Benzoe, Hannover 1878, auch Pharm. Centralh. 1878, S. 237.

[7]) Journ. pr. Chem. 108 (1868), S. 257.

[8]) Schrift d. neuruss. Ges. d. Naturforsch. 4 (1876), p. 5. Odessa. Auch botan. Jahresber. 1876, S. 645.

[9]) Dissertation. Dorpat 1893.

[10]) Ueber die Bestandteile des Copaivabalsams und die käufliche sogen. Metacopaivasäure. Monatsh. f. Chem. 1881, S. 507. Er fand das Terpen des Öls $= C_{20}H_{32}$, Blauöl $= C_{60}H_{98}O$ $(3(C_{20}H_{32}) \cdot H_2O)$: Copaivaölhydrat). Aus dem Harze erhielt er fast nur amorphe Produkte außer einigen Kristallblättchen, die wohl Metacopaivasäure waren. Die im Handel befindliche Copaivasäure Mercks hatte die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ resp. $C_{20}H_{28}(OH)_2$, denn sie lieferte ein Diacetylderivat.

[11]) Journ. pr. Chem. 1876, S. 907 u. 1877, S. 967. Arch. d. Pharm. 1878, S. 59.

[12]) Journ. pr. Chem. 1862, S. 461.

[13]) Ebenda 1876, S. 907.

[14]) Arch. d. Pharm. 62 (1883), S. 241.

[15]) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 17 (1868), S. 82.

[16]) Zur chemischen Kenntniss des Dammarharzes, Arch. d. Pharm. 1889, S. 97. Graf untersuchte indischen Dammar (also Dipterocarpeendammar) von Batavia, Borneo, Singapore und isolierte daraus 1% einer zweibasischen Säure der Formel $C_{18}H_{33}O_3$. Er stellte das Blei- und Kupfersalz dar. Dem in Alkohol löslichen Teil des Harzes gibt er die Formel $C_{20}H_{42}O_2$ und schreibt ihm Alkoholcharakter zu. Der in Alkohol unlösliche Theil schmolz bei 144—145°.

[17]) Beiträge zur Kenntniss des Harzes von Doona zeylanica Thw., Monatsh. f. Chem. 12 (1891), S. 98. Das α-Harz ist sauer $= C_{24}H_{30}O_2$ (65%). Daneben finden sich zwei indifferente Harze (wohl Resene) $\beta = C_{21}H_{33}O$, $\gamma = C_{31}H_{49}O$. (Das β-Dammaroresen hat nach Tschirch und Glimmann die Formel $C_{31}H_{52}O$. Arch. d. Pharm. 1896, S. 591).

[18]) Bamberger (Monatsh. f. Chem. 14 (1893), S. 333) fand im roten und gelben Acaroid Paracumarsäure, Vanillin und p-oxybenzaldehyd.

Plugge,[1]) Prciszewski,[2]) Moss[3]) über Ammoniacum, Vigier,[4]) Morris[5]) über Galbanum, J. N. Lloyd über Asa foetida,[6]) Lojander[7]) über das Drachenblut, Herzfeld[8]) über das Nesselharz, Wigner[9]) und Modlen[10]) über den Chiosterpentin, Köhler[11]) und Tucholka[12]) über die Myrrha, Kunz-Krause[13]) über Fabianaharz, Trimble[14]) über Pterocarpus-Drachenblut. Auch Peckolt,[15] Flückiger,[16]) E. und K. Dieterich[17]) sowie Hirschsohn[18]) haben zahlreiche Harze und Balsame untersucht.

Von diesen Arbeiten fallen die von Tucholka und Kunz-Krause in die neuere Zeit und benutzen bereits die von mir eingeführte Terminologie, z. T. auch unsere Methoden.

Im Mittelpunkte stehen jedoch Arbeiten, die sich auf ein engbegrenztes Gebiet, ja auf einen einzigen Körper beschränkend, diese um so eingehender studieren, von allen weitausgreifenden Hypothesen über alle Harze absehen und zunächst, von unten beginnend, die Grundlagen zu schaffen suchen. Diese Arbeitsmethode — eine „Arbeitsteilung“, wie sie schon 1873 Wiesner[19]) für die Warenkunde überhaupt forderte — von der reinen Chemie, die seit den sechziger Jahren ein anderes Gesicht gewonnen, hergenommen, hat zu sehr wertvollen Ergebnissen geführt. Vorwiegend an sechs Stellen hat man begonnen, die Fundamente einer modernen Harzchemie zu legen: bei der Podocarpinsäure, Abietinsäure und der Pimarsäure, sowie den Überwallungsharzen der Coniferen, bei dem Amyrin und dem Styrax.

[1]) Arch. d. pharm. 1883, S. 801.

[2]) Dissertation. Dorpat 1892.

[3]) Pharm. Journ. 1873 (March).

[4]) Gommes résines des Ombellifères Thèse 1869.

[5]) Drugg. Circ. and Chem. Gazette 55 (22), p. 562.

[6]) Pharm. Review 1896.

[7]) Beiträge zur Kenntniss des Drachenblutes. Straßburg 1887.

[8]) Die chemische Beschaffenheit des Nesselharzes, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes.

[9]) Liebigs Ann. 1880, S. 112. Journ. Chem. 1880, S. 1083.

[10]) Pharm. Journ. Transact. (3) 10, p. 913.

[11]) Arch. d. Pharm. 228 (1890), S. 291.

[12]) Beiträge zur Kenntniss der Bisabol-Myrrha, Dissert. Zürich 1897.

[13]) Beiträge zur Kenntniss der Fabiana imbricata. Arch. d. Pharm. 1899.

[14]) Amer. Journ. of pharm. 67 (1895), Nr. 10.

[15]) Vgl. bes. die Pharm. Rundschau (New York).

[16]) Pharmakognosie des Pflanzenreiches, I., II. u. III. Aufl.

[17]) Vgl. besonders die Helfenberger Annalen.

[18]) Pharm. Zeitschr. für Russl.; vgl. auch weiter hinten.

[19]) Vesterberg setzte das Citat aus Wiesners Rohstoffen (S. 3) als Motto über seine Kemiska studier ofver nagra hartser 1890.

Bevor ich diese Arbeiten jedoch im einzelnen bespreche, will ich noch erwähnen, daß die Methode von Hlasiwetz, ganze Harze den Reaktionen zu unterwerfen, auch in der Folgezeit noch angewendet wurde.

Der Arbeiten von Ciamician, Wallach und Rheindorff u. a. ist schon oben gedacht worden. E. Mylius[1]) erhielt durch Anrühren des in kochendem Benzin löslichen Anteiles des Styrax mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure und Auskochen mit Wasser ein Harz, das nunmehr nur zum Teil in Äther löslich war. Zurück blieb eine Kristallmasse, die umkristallisiert einen neuen Körper, das Styrogenin ($C_{26} H_{40} O_3$) lieferte. Die einzelnen Bestandteile des Styrax gesondert geprüft, lieferten den Körper nicht. Seine Herkunft ist daher unbekannt. Benedikt und Ehrlich[2]) ferner erhielten durch Oxydation ihres flüssigen Schellack, den sie durch Behandeln des Schellacks mit verdünnten Alkalien, Fällen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther darstellten, mittels Permanganat Azelainsäure, die schon früher von Preschern[3]) bei der Kalischmelze des Schellacks erhalten worden war.

Daß diese Untersuchungen, so wertvoll sie an sich sind, für die Frage nach der Zusammensetzung der Harze nichts aussagen, ist klar. Denn wie bei Hlasiwetzs Studien, so bleibt es auch hier vollständig im unklaren, welcher Harzbestandteil die erhaltenen Produkte geliefert hat.

Den neuen Weg, sorgfältig isolierte und dann sorgfältig gereinigte kristallisierende Harzbestandteile mit allen Hilfsmitteln und nach allen Regeln der modernen Chemie sorgfältig und allseitig zu untersuchen, betrat zunächst Oudemans[4]) mit seiner schönen und gründlichen Untersuchung der Podocarpinsäure, die aus dem Harze von Podocarpus

---

1) Beobachtungen über Styrax. Pharm. Centralhalle 1882, S. 79.

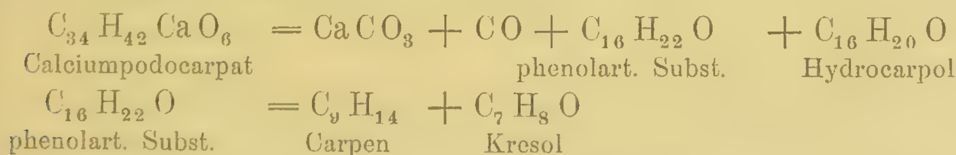
2) Monatsh. f. Chem. 1888.

3) Ueber den Schellack, Dissertation. Rostock 1873. Die Azelainsäure wurde von Laurent entdeckt, der sie beim Behandeln von Oelsäure mit Salpetersäure erhielt (Ann. chim. phys. 66, p. 154), dann von Arppe untersucht (Liebigs Ann. 124 (1862), S. 86), der sie als identisch mit Lepargylsäure (Wirz), Anchoinsäure (Buckton) und Azelainsäure (Berzelius) erkannte. Sie wird bei der Oxydation aller ölsäurehaltigen Fette mit HNO_3 erhalten. Vgl. auch Bujard, Ueber einige Derivate d. Azelainsäure. Dissert. Bern 1886 u. di Centa, Beitr. z. Kenntn. d. Konstitut. d. Azelains. Dissert. Bern 1888.

4) Unters. über die Podocarpinsäure, Liebigs Ann. 170 (1873), S. 213 und (ausführlicher) Onderzoekingen over het Podocarpinezuur (Naturkund. Verhandl. der Koninklyke Akademie van Wetenschappen Amsterdam 14, 1873).

cupressina var. imbricata Blume[1]) zuerst von de Vrij in Kristallen isoliert worden war.

Oudemans überzeugte sich von der Reinheit seiner Säure dadurch, daß er die aufeinander folgenden Kristallisationsprodukte auf Schmelzpunkt und Drehungsvermögen prüfte und erst zur Analyse schritt, als beides konstant blieb. Die über das ebenfalls schön kristallisierende Natronsalz dargestellte Säure wurde durch Vogelsang kristallographisch bestimmt,[2]) sie zeigte einen Schmelzpunkt von 187—188° und ein spezif. Drehungsvermögen von + 136°. Ihre Formel wurde zu $C_{17}H_{22}O_3$ ermittelt, direkt und durch zahlreiche Salze. Die meisten Salze kristallisieren mit Kristallwasser und sind normal. Doch gibt es auch einige sauere Salze (Pb und NH_4), im ganzen drei Reihen nach den Typen: $C_{17}H_{21}MO_3$, $C_{17}H_{20}M_2O_3$, $C_{17}H_{21}MO_3 + C_{17}H_{22}O_3$. Die Podocarpinsäure ist eine Oxysäure. Am schönsten kristallisiert das Mononatriumpodocarpat: $C_{17}H_{21}NaO_3 \cdot 7H_2O$, durch Kochen von Podocarpinsäure mit Sodaüberschuß dargestellt. Oudemans stellte auch Äther der Podocarpinsäure dar, ferner die Mononitro- und Dinitropodocarpinsäure und ihre Salze, sowie Brom- und Acetylderivate und widmet dann der Konstitution der Podocarpinsäure ein umfangreiches Kapitel. Um dieselbe aufzuklären, destillierte er zuerst mit Zinkstaub. Er erhielt einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$ (Schmelzp. 117°), das Methanthren (wohl ein Methylanthracen), aus dem er ein Methanthrenchinon darstellte. Dann schritt er zur trockenen Destillation des Calciumpodocarpates. Er erhielt einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14}, das Carpen, das sich den Terpenen analog verhielt, ferner p-Kresol (C_7H_8O), eine phenolartige Substanz und Hydrocarpol ($C_{16}H_{20}O$). Er denkt sich die Zersetzung etwa so:



$$C_{34}H_{42}CaO_6 = CaCO_3 + CO + C_{16}H_{22}O + C_{16}H_{20}O$$

Calciumpodocarpat — phenolart. Subst. — Hydrocarpol

$$C_{16}H_{22}O = C_9H_{14} + C_7H_8O$$

phenolart. Subst. — Carpen — Kresol

Die trockene Destillation der Podocarpinsäure verläuft in der Weise, daß zunächst ein Anhydrid entsteht



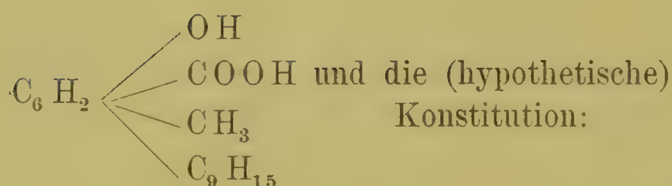
$$2(C_{17}H_{22}O_3) = C_{34}H_{42}O_5 + H_2O$$

und daß dieses Anhydrid bei weiterer Erhitzung zersetzt wird in CO, CO_2 und Hydrocarpol, wobei als sekundäre Produkte auftreten:

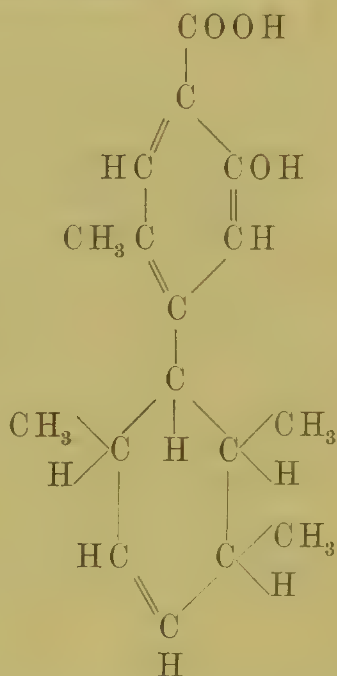
[1]) Das Material hatte de Vrij aus Java mitgebracht.

[2]) Die ersten kristallographischen Bestimmungen von Harzsäuren finden sich in Roses Arbeiten, später ist dann besonders die Abietinsäure von Siewert, Lang (Malys Produkt), Wulf (Kelbes Produkt), Fock (Flückigers Produkt) kristallographisch untersucht worden.

Methan, Methanthrol und Wasser und wahrscheinlich auch Carpen und p-Kresol. Gestützt auf diese sehr sorgfältigen Voruntersuchungen gab dann Oudemans der Podocarpinsäure die Formel:



und die (hypothetische) Konstitution:



Es ist dies der erste Versuch, aus den Zersetzungsprodukten und Reaktionen einer Harzsäure deren Konstitution abzuleiten. Wir müssen — und auch Oudemans war dieser Ansicht — vorstehende Formel freilich als eine vorläufige Orientierung betrachten, als eine Arbeitshypothese. Es sind keine Tatsachen bekannt, welche gegen diese Formel sprechen. Aber auch heute noch treten an dieser Formel gewisse Beziehungen zur Terpenformel hervor (s. S. 165), so daß sie vielleicht nicht so weit von der Wahrheit abliegt, als selbst Oudemans noch meinen mochte.

Diese Arbeit sticht vorteilhaft von den fast gleichzeitigen Franchimontschen Spekulationen ab.

Es folgt dann (1877) die schöne Untersuchung des Styrax durch Miller,[1]) die ein vortreffliches Beispiel abgibt, wie man einem Harzprodukt mit den Mitteln der modernen Chemie beikommen kann. Nicht eine einzelne Harzsäure zu untersuchen stellte sich Miller als Aufgabe, sondern die Zusammensetzung eines komplizierten Gemisches aufzuklären war seine Absicht. Freilich lagen ja beim Styrax eine Menge Vorarbeiten vor. Seit Bonastre 1827 darin das Styracin

[1]) Ueber die chemischen Verbindungen im flüssigen Styrax, Liebigs Ann. 188 (1877), S. 184. Ber. d. d. chem. Ges. 9, S. 274. Liebigs Ann. 189 (1877), S. 338.

entdeckt, Simon das Styrol und die Zimtsäure darin aufgefunden (s. oben S. 126) und so das noch heute wichtigste natürliche Zimtsäurematerial erschlossen hatte, war der Styrax und seine Komponenten das Styrol[1]) und die Zimtsäure[2]) Gegenstand zahlreicher Studien gewesen — ich habe über dieselben oben berichtet — ohne daß seine Zusammensetzung genau erkannt war. Die Konstitution des Styracins war durch Toël, Strecker und Wolf erkannt, das Styracon Simons dann von Laubenheimer[3]) und Rügheimer[4]) näher studiert worden. Miller isolierte durch sinnreiche Methoden aus dem Styrax zunächst Styrol und Zimtsäure, dann das Vanillin (indem er die Methode der Ausschüttelung mit Sulfitlauge, die Bertagnini[5]) in die Wissenschaft eingeführt, benutzte), endlich Styracin, Zimtsäurephenylpropylester (ziemlich viel) und Zimtsäureäthylester (wenig). Zimtsäurebenzylester dagegen, den Laubenheimer (ausnahmsweise) im Styrax gefunden, konnte er nicht nachweisen. Besonders aber richtete er dann im Gegensatz zu den früheren Forschern sein Augenmerk auch auf das eigentliche Harz, das diese beim Studium der Beisubstanzen meist beiseite gelegt. Er machte die wichtige Entdeckung, daß dieses Harz den Zimtsäureester eines neuen Alkohols oder, wie er meinte, zweier Alkohole, des α- und β-Storesins, (neben Natriumstoresinat) enthält und sich demgemäß mit Kali verseifen läßt. Ja er ging sogar daran, durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der beiden Komponenten — Zimtsäure und Storesin — wieder den Ester zu regenerieren, also ein „künstliches Harz" darzustellen. Diese Arbeit wurde dann noch durch eine weitere, die besonders von dem Styrol und Styracin handelt, ergänzt,[6]) in der Miller den Nachweis führte, daß Styrol identisch mit Cinnamol ist, daß das Styrocamphen vant Hoffs[7]) sich im Styrax nicht vorgebildet findet und

[1]) Vgl. Gerhardt u. Cahours, Blyth u. Hofmann, Kopp, Hempel, Scharling, Howald, Erlenmeyer, Berthelot, Engler u. Leist, vant Hoff u. a. Bez. des Metastyrol im Styrax vgl. Kovalewsky (Liebigs Ann. 120, S. 338).

[2]) Bez. der Darstellung der Zimtsäure aus Styrax vgl. Kopp (Journ. pr. Chem. 37, S. 281), Stenhouse (Lieb. Ann. 55, S. 1), Hempel (Lieb. Ann. 59, S. 316), Gößmann (Lieb. Ann. 99, S. 376), Beilstein u. Kuhlberg (Lieb. Ann. 163, S. 123), Rudnew (Lieb. Ann. 173, S. 10).

[3]) Liebigs Ann. 164, S. 289.

[4]) Liebigs Ann. 172, S. 122.

[5]) Rech. sur les combinaisons formées par quelques huiles essentielles avec les bisulfites alcalins. Compt. rend. 35 (1852), p. 800 u. Liebigs Ann. 85 (1853), S. 179.

[6]) Ueber d. chem. Verbind. d. flüss. Storax, Liebigs Ann. 189 (1877), S. 338.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, S. 5 u. 1339.

in der die Konstitution des Styracins und des Zimtsäure-Phenylpropylesters weiter aufgeklärt wurde. Eine dritte Arbeit[1]) handelt dann vom amerikanischen Storax (Sweet gum), in dem Miller Styrol, Styracin, Zimtsäure-Phenylpropylester und Storesin nachwies. An die Millerschen Arbeiten habe ich dann bei meinen neueren Studien angeknüpft. Wenn sich auch bei denselben herausstellte, daß das α- und β-Storesin nur zwei verschieden stark gereinigte Formen desselben Körpers darstellen, so bleibt doch Miller das Verdienst das erste Resinol, den ersten „Harzalkohol“[2]), dargestellt und als solchen erkannt zu haben. Damit war der Weg für weitere Untersuchungen geebnet. Daß die Zusammensetzung des Storesins weder von Miller noch von Körner[3]) erkannt wurde, lag daran, daß damals noch nicht die schwierige Verseifbarkeit der Harzester bekannt war.

Mittlerweile waren jedoch bereits in freiem Zustande in den Harzen vorkommende „Harzalkohole“ aufgefunden und studiert worden: das Amyrin, Icacin und das seiner Zugehörigkeit nach fragliche Euphorbon.

Das Euphorbon wurde wohl zuerst von H. Rose[4]) analysiert, dann von Grosshopf, Alberti und Dragendorff[5]) in alter Euphorbiumtinktur beobachtet und studiert. Flückiger,[6]) der es in kristallinischer Form aus dem Euphorbium isolierte, gab ihm den Namen Euphorbon und die Formel $C_{13}H_{22}O$. Hesse[7]) gab ihm die Formel $C_{15}H_{24}O$ und fand, daß die Lösung rechts dreht. Henke,[8]) der es eingehend unter Flückigers Leitung untersuchte, leitet die Formel $C_{20}H_{36}O$ ab, Schmelzp. 67—68° (Hesse: 113—114°, Flückiger 116—119°). $[\alpha]D = +15 \cdot 18°$. Er fand es in allen untersuchten Euphorbiaceen.

---

1) Unters. d. amerikan. Storax, Arch. d. Pharm. 1882, S. 648.

2) Der Name „Harzalkohol“ rührt von Miller her.

3) Ueber Storesin etc. Dissertation Freiburg 1880.

4) Poggendorffs Ann. 33, S. 52 und 53 (1841), S. 369.

5) Jahresber. d. Pharm. 1864, S. 103 und Pharm. Zeitschr. f. Rußland 3, S. 215.

6) Ueber das Euphorbon Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 17 (1868), S. 82. Dort eine vollständige Analyse der Droge. Die Aepfelsäure entdeckte Braconnot 1808 im Euphorbium (Ann. chim. 68, p. 44). Auch Buchheim (Jahresber. d. Pharm. 1873, S. 559) und Hlasiwetz (1867) sowie Sommer untersuchten das Euphorbiumharz. Letzterer zeigte, daß es kein Umbelliferon liefert, Hlasiwetz, daß es sich wie ein Terpenharz verhält.

7) Liebigs Ann. 192 (1878), S. 193.

8) Ueber den Milchsaft einiger Euphorbiaceen. Arch. d. Pharm. 24 (1886), S. 729. Journ. pr. Chem. 1886, S. 1821.

Die aus Elemi isolierten Körper gehören sicher zu den Resinolen. Besonderes Interesse erweckten von jeher die kristallisierbaren Bestandteile des Elemis, besonders die des sog. Manilaelemis. Schon weiter oben habe ich erwähnt, daß wir die Entdeckung derselben Bonastre[1]) und Baup[2]) verdanken. Letzterer unterschied (1851): Amyrin, Brein, Bryoidin und Breidin. Die kryst. Elemiharze sind aber schon von Rose[3]), Hess[4]), Johnston[5]), Scribe[6]) und Laurent[7]) analysiert worden. Stenhouse und Groves[8]) fügten den oben erwähnten vier Bestandteilen noch einen fünften hinzu, das Icacin, dem sie die Formel $C_{47}H_{78}O$ geben. Flückiger[9]) und sein Schüler Buri[10]) haben dann diesen Körpern eingehendere Studien gewidmet und gezeigt, daß der Hauptbestandteil des Elemis das Amyrin ist und Bryoidin nur in geringer Menge darin vorkommt. Buri gibt dem Amyrin, das er eingehend untersuchte und das er für wahrscheinlich identisch hält mit den schwerlöslichen krist. Elemiharzen Roses, Hess', Johnstons sowie mit dem Brean und Masopin und für nahe verwandt mit dem Icacin[11]), die Formel: $C_{25}H_{42}O$, als Terpenharz betrachtet: $(C_5H_8)_5 \cdot H_2O$. Er wies durch Acetylierung eine Hydroxylgruppe darin nach, erhielt ein Bromprodukt und studierte auch die Produkte der trockenen Destillation, sowie das Verhalten zu Salpetersäure. Hesse[12]) gibt dem Amyrin die Formel: $C_{47}H_{76}(OH)_2$, hält es also für einen zweiatomigen Alkohol. Die Bruttoformel ($C_{47}H_{78}O_2$) würde sich von der des Icacins ($C_{47}H_{78}O$ nach Stenhouse) nur durch ein O-Atom unterscheiden.

Ciamician[13]) erhielt bei der Zinkstaubdestillation des krist. Anteiles des Elemiharzes: Toluol, m- und p-Aethylmethylbenzol und

---

1) Vgl. oben S. 103.

2) Ann. chim. phys. 31 (1826), p. 108 und Journ. d. pharm. (3) 20 (1851), p. 321 Journ pr. Ch. 55, S. 83 (1851).

3) Liebigs Ann. 13 (1835), S. 191, 32 (1839), S. 297, 40 (1841), S. 307.

4) Liebigs Ann. 29 (1839), S. 137.

5) Liebigs Ann. 44 (1842), S. 338.

6) Liebigs Ann. 52 (1844), S. 405.

7) Ann. chim. 66 (1837), p. 315.

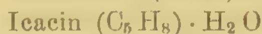
8) Liebigs Ann. 180 (1876), S. 255.

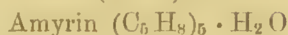
9) Pharm. Journ. 1874, p. 142 und Neues Repertor. 24 (1875), S. 220,

10) Neues Repertor. 25 (1876), S. 193.

11) Buri stellt folgende Reihe auf:


Aether. Öl $(C_5H_8)_2$


Icacin $(C_5H_8) \cdot H_2O$


Amyrin $(C_5H_8)_5 \cdot H_2O$


Bryoidin $(C_5H_8)_4 \cdot 3H_2O$.

12) Liebigs Ann. 192 (1878), S. 179.

13) Ber. d. d. chem. Ges. 11 (1878), S. 1344.

Aethylnaphtalin — also ähnliche Substanzen wie bei gleicher Behandlung der Abietinsäure. Er meint, es „kann daher wohl ein Schluß auf ähnliche chemische Konstitution dieser beiden Substanzen gezogen werden“.

Neuerdings hat dann Vesterberg[1]) sich eingehend mit dem Amyrin aus Manilaelemi (Amyringehalt 20—25 %) beschäftigt und zunächst die wichtige Entdeckung gemacht, daß das Amyrin aus zwei Substanzen gleicher prozentischer Zusammensetzung, aber verschiedenen physikalischen Verhaltens besteht, dem α- und β-Amyrin. Es gelang ihm, freilich sehr schwierig, die beiden Körper zu trennen. Beide besitzen die Formel: $C_{30}H_{49}OH$. α-Amyrin schmilzt bei 181—181.5° C., β-Amyrin bei 193—194° C., beide drehen R. Beim α-Amyrin ist $[\alpha]D = + 91.59$, beim β-Amyrin $= + 99.81$. Beide sind sekundäre Alkohole, denn sie geben mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid Ester und durch Oxydation mit Chromsäure Ketone, das α- und β-Amyron. Das α-Amyron ($C_{30}H_{48}O \cdot H_2O$, Schmelzpunkt 125—130°) lieferte ein α-Amyronoxim ($C_{30}H_{48}NOH$) und von dem β-Amyron ließ sich ein β-Amyronacetoxim darstellen. Das bei der Oxydation der Amyrinacetate erhaltene Oxy-α-Amyrin ($C_{30}H_{47}O \cdot OH \cdot 2H_2O$) enthält ein Sauerstoffatom, das weder Hydroxyl-O, noch Keton-O, noch Alkylenoxyd-O sein kann, sondern wohl wie im Cineol oder Pinol gebunden ist.[2]) Mit Phosphorpentoxyd und -pentachlorid erhält man Kohlenwasserstoffe, vom Charakter der Polyterpene, die Amyrilene, mit Brom Substitutionsprodukte. Sie zeigen also im Gegensatz zu den Terpenen und Cholesterinen keine hervortretenden ungesättigten Eigenschaften.

Diese wertvolle Arbeit hat gezeigt, daß es erforderlich ist, eine weitere Scheidung der für einheitlich gehaltenen Harzsäuren zu versuchen. Vesterberg selbst ist eine solche Scheidung bereits bei der Pimarsäure, der Säure des Galipot, geglückt.[3]) Fußend auf den wertvollen Vorarbeiten Cailliots,[4]) dem es geglückt war, die Pimar-

---

[1]) Ueber Amyrin Ber. d. d. chem. Ges. 20 (1887), S. 1242; ferner ebenda 23 (1890), S. 3186; ebenda 24 (1891), S. 3834 u. 3836 und Kemiska studier öfver några hartser 2. om elemihartsets kristalliserande beståndsdelar akademisk afhandling. Upsala 1890.

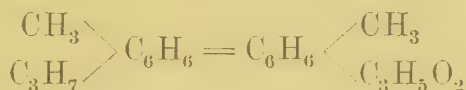
[2]) Schrötter (Monatsh. f. Ch. 2, S. 226) erhielt durch Oxydation von Borneolacetat in Eisessig mit Chromsäure eine mit Oxy-α-Amyrin ganz analoge Verbindung: $C_{10}H_{15}O \cdot OH$, den Oxyisokampfer.

[3]) Ueber Pimarsäuren Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885), S. 3331; ebenda 19 (1886), S. 2167; 20 (1887), S. 3248 und die oben citirte schwedische Dissertation Kemiska Studier I. om de kristalliserande hartssyrorna i Galipot.

[4]) Note préliminaire sur l'acide pimarique (eine weitere Arbeit ist nicht erschienen). Bull. soc. chim. 21 (1874), p. 387. Ber. d. d. chem. Ges. 7 (1874), S. 484.

säure der früheren Autoren in Dextropimarsäure, Pyromarsäure und eine L-drehende Säure zu zerlegen, kam Vesterberg durch eine eingehende Untersuchung der von Laurent entdeckten[1]) Pimarsäure zu dem Resultate, daß die von Laurent,[2]) Duvernoy,[3]) Flückiger,[4]) Bruylants,[5]) Siewert,[6]) Liebermann[7]) Haller,[8]) Dietrich[9]) und Ducommun[10]) untersuchte Pimarsäure[11]) ein Gemenge dreier Säuren ist.

Sehen wir von den älteren z. T. schon weiter oben erwähnten Angaben ab, so ist zunächst zu bemerken, daß Bruylants auf Grund seiner Studien über die Zersetzung der Pimarsäure durch trockene Destillation die Konstitutionsformel:



$= C_{20}H_{34}O_2$ gegeben hatte (Laurent: $C_{20}H_{30}O_2$). Liebermann hält die Pimarsäure auch nicht für identisch mit der Abietinsäure, obgleich sie die gleiche prozentische Zusammensetzung besitzt, die Sylvinsäure aus Colophonium dagegen für Abietinsäure. Er setzt beide in Beziehungen zu einander und zur Brenzchinovasäure. Haller, der Liebermanns Arbeit fortsetzte, erhielt bei Abietinsäure und Pimarsäure die gleichen Analysenzahlen, fand den Schmelzpunkt der Pimarsäure = 149° (Laurent: 125°, Duvernoy: 149°, Siewert: 155°, Maly: 165°), fand aber, daß die Pimarsäure optisch inaktiv ist. Dietrich fand die prozentische Zusammensetzung der Pimarsäure auch übereinstimmend mit der der Abietinsäure $= C_{40}H_{56}O_4$, stellte aber fest, daß beide von einander differieren im Schmelzpunkt, der Kristallform, dem spezifischen Drehungsvermögen und in ihren Salzen. Ein Anhydrit war nicht zu erhalten.

---

[1]) Bez. der früheren Untersuchungen vgl. oben S. 117.

[2]) Liebigs Ann. 34 (1840), S. 272 u. 68 (1848), S. 335.

[3]) Liebigs Ann. 148 (1868), S. 143.

[4]) Journ. pr. Chem. 101 (1867), S. 240, 250.

[5]) Bull. de l'acad. roy. Belg. 2 Sér. 41, p. 589; 42 (1875), p. 370.

[6]) Zeitschr. ges. Naturw. 14 (1859), S. 311.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 17 (1884), S. 1884.

[8]) Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885), S. 2165.

[9]) Etude comparée sur l'acide abiétique et l'acide pimarique. Thèse. Berne 1883.

[10]) Etudes sur les acides cristallisables des Abiétinées. Thèse. Berne 1885. Vgl. auch Chem. Zeit. 1885, S. 1590.

[11]) Auch Valentes Säure (Atti di reale Accad. dei lincei 1884. I. S. 13) ist offenbar unreine Pimarsäure gewesen.

Ducommun, der, den einzig ganz zuverlässigen Weg wählend, nur Harze sicherer Provenienz, nämlich vorwiegend das Harz von Pinus Strobus, Picea vulgaris und Pinus silvestris untersuchte, fand im Stammharze von Pinus silvestris Pimarsäure, im Wurzelharze derselben Pflanze dagegen Abietinsäure, im Stammharze der Weymuthkiefer ebenfalls Abietinsäure, im Harze von Picea vulgaris dagegen nur sehr wenig von letzterer Säure. Perrenond, bei dem die beiden letztgenannten Arbeiten gemacht wurden, ist der Ansicht, daß es nur zwei Säuren bei den Abietineen gibt: Abietinsäure und Pimarsäure.

Vesterberg verfuhr nun bei der Darstellung seiner Pimarsäure in der Weise, daß er französisches Galipot mit 70% Alkohol wiederholt übergoß, den Rückstand abpreßte und dann in nicht über 60° erwärmten 85% Alkohol löste. Die beim Abkühlen sich abscheidenden Kristalle löste er in Natronlauge, kristallisierte das Natronsalz und zerlegte es mit Salzsäure. Die umkristallisierte, nunmehr bei 210—211° schmelzende Säure nennt Vesterberg Dextropimarsäure, da sie stark rechts dreht ($[\alpha]$ D = + 72,5°). Er gibt ihr die Formel: $C_{20}H_{30}O_2$, studierte zahlreiche ihrer Salze und Äther eingehend und ließ ihre Kristalle von Brögger messen. Er fand, daß die Dextropimarsäure im Vacuum unzersetzt destilliert, ohne hierbei Sylvinsäure zu bilden, daß HCl sie in eine isomere Säure überführt, die vielleicht Sylvinsäure ist. Beim Erhitzen mit HJ und P erhielt er Colophendihydrür $C_{20}H_{34}$[1] (zuerst entsteht Colophen). In den Mutterlaugen fand er eine zweite, bei 140—150° schmelzende, mit der Dextropimarsäure isomere, in heißem Alkohol leicht lösliche krist. Säure, die β-Pimarsäure, die Vesterberg, da sie sehr stark links dreht ($[\alpha]$ D = — 272°), Lävopimarsäure nannte. Es war nur dadurch möglich, sie gänzlich von der Dextropimarsäure zu trennen, daß sich zufällig einige Riesenkristalle von Zentimeterlänge gebildet hatten. Er studierte ihre Salze und machte es wahrscheinlich, daß die Pyromarsäure Cailliots ein Gemenge von Lävo- mit Dextropimarsäure war. In den Mutterlaugen der Natronsalzdarstellungen fand er dann noch eine dritte Säure, die er für verwandt mit der Hallerschen Pimarsäure hält.

Auch die so viel untersuchte Abietinsäure[2]) ist dann in neuerer Zeit gleichfalls einer sorgfältigen erneuten Untersuchung unterzogen

[1]) Montgolfier (Ann. chim. phys. (5) 19, S. 150) und Letts (Ber. d. d. chem. Ges. 13, S. 793) erhielten einen ganz ähnlichen Kohlenwasserstoff beim Erhitzen von salzsaurem Terpentinöl mit Natrium. Liebermann-Hallers Kohlenwasserstoff hält Vesterberg für ein Gemenge von Colophen und Colophendihydrür.

[2]) Die ältere Literatur ist schon weiter oben besprochen worden, Baup (Ann. Chim. phys. 31, S. 108), Unverdorben (Pogg. Ann. 11), Trommsdorff

worden. Ihren Namen hat sie bekanntlich von Maly erhalten, Siewert[1]) erklärte sie für isomer mit Laurents Pimarsäure = $C_{20}H_{30}O_2$, Maly gab ihr die Formel: $C_{44}H_{64}O_5$. Liebermann[2]) hält ebenso wie Flückiger und Emmerling die Abietinsäure für identisch mit der Sylvinsäure der älteren Autoren. Er wie auch Haller[3]) behalten daher den älteren Namen Sylvinsäure bei. Letzterer fand die Zusammensetzung derselben gleich der der Pimarsäure, den Schmelzpunkt aber = 161 — 162° und die Drehung zu $[\alpha]D = - 53{,}0°$. Dietrich[4]) stimmte bez. der Identität von Abietinsäure und Sylvinsäure den übrigen Autoren bei, verwirft aber die Malysche Formel und stellte die Formel $C_{40}H_{56}O_4$ auf — die gleiche wie für Pimarsäure. Er leugnet das Vorhandensein eines Abietinsäureanhydrites im Colophonium.

Als der leider schon als Student verstorbene Mach[5]) die Untersuchung der Abietinsäure aufnahm, durfte also als bereits feststehend betrachtet werden, daß im französischen Colophonium und Galipot vornehmlich Pimarsäure, im amerikanischen Colophonium Abietinsäure (Sylvinsäure) enthalten ist. Mach suchte nun zunächst durch sehr häufiges Umkristallisieren der Rohsäure aus Methylalkohol eine möglichst reine Säure darzustellen. Zur Herstellung der Rohsäure benutzte er entweder die ältere Methode, Übergießen des Colophons mit 65—70 proz. Alkohol und Umkristallisieren des Rückstandes, oder die Flückigersche Methode, Einleiten von Salzsäuregas. Er untersuchte viele Handelssorten und fand, daß nicht alle gleich gute Produkte lieferten, drei Sorten lieferten überhaupt keine Abietinsäure. Machs reinste Säure schmolz bei 153—154° und bildete monoklin-hemimorphe Kristalle der Formel $C_{19}H_{28}O_2$. Diese Formel weicht von allen früheren ab. Aber es bleibt nach den Untersuchungen Cailliots und Vesterbergs über die Pimarsäure nunmehr auch zweifelhaft ob die Machsche Säure wirklich ein ganz reines Produkt war. Der auch bei dreißigmaligem Umkristallisieren konstant bleibende Schmelzpunkt deutet freilich auf einen hohen Grad der Reinheit, aber das

(Lieb. Ann. 13, S. 169), Rose (ebenda S. 184), Maly (Lieb. Ann. 129, 149, 161 und Journ. f. pr. Ch. 96), Duvernoy (Lieb. Ann. 148, S. 143), Strecker (Lieb. Ann. 150, S. 131), Flückiger (Journ. pr. Chem. 101. S. 235), Emmerling (Ber. d. chem. Ges. 12, S. 1441), Kelbe (Ber. d. d. chem. Ges. 11. S. 2174, 13, S. 888).

[1]) Zeitschr. ges. Naturw. 14, S. 311.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, S. 1885.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885), S. 2165.

[4]) Dissertation Bern 1883; vgl. auch Perrenoud, Chem. Zeit. 9, S. 1590 und Ber. d. d. chem. Ges. 19 (Ref.), S. 22.

[5]) Unters. über die Abietinsäure, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) und ebenda 15 (1894). S. 627.

Drehungsvermögen schwankte etwas. Die Lösung der Abietinsäure drehte nämlich: $[\alpha]D = -66.66-69.96^0$ (Haller — 53, Dietrich — 48).

Mach stellte auch (durch Kochen der Säure mit den Karbonaten) Salze dar. Er erhielt ein saures Kaliumsalz: $C_{19} H_{27} O_2 K \cdot 3 (C_{19} H_{28} O_2)$, ein neutrales Kalisalz: $C_{19} H_{27} O_2 K$, ein Baryumsalz, ein saures Ammonsalz u. a. Ferner gelang die Darstellung von Abietinsäurechlorid und Abietinsäureamid. Die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung lieferte eine sehr interessante Ketonsäure: $C_{10} H_{16} O_3$, deren ich schon oben gedacht habe. Jedenfalls hält Mach die Abietinsäure weder für identisch noch für isomer mit der Pimarsäure.

Für gewöhnlich war den Untersuchungen über die Coniferenharze Handelsmaterial zu Grunde gelegt worden. Man hatte besonders Colophonium und Galipot als Ausgangsmaterial benutzt. Nicht zum Vorteil für die wissenschaftliche Erkenntnis der Harzkörper. Denn man mischt in der Praxis, um eine Handelsware herzustellen, oft die Produkte mehrerer Pflanzen, destilliert, erhitzt, schmilzt zusammen u. a. m., wodurch nachträgliche Veränderungen vor sich gehen. Einige Forscher — z. B. Oudemans und Ducommun — haben freilich bereits die unveränderten Harzprodukte bestimmter Coniferen studiert, aber, da dies immer seine Schwierigkeiten hat, ist dieser Weg nur selten betreten worden.

In neuester Zeit hat M. Bamberger[1]) ihn wieder beschritten und ist zum Teil unter Benutzung von Methoden, deren auch ich mich bediente, zu sehr bemerkenswerten Resultaten gekommen. Er untersuchte die Überwallungsharze von Pinus laricio Poir. und Picea vulgaris Link., d. h. jene Harzausscheidungen, die nach Verwundungen die Wunde überfließen und besonders auf den Wundrändern antrocknen und die man (nach Wiesners Vorschlag) ganz passend als Überwallungsharz bezeichnet hat. Er löste das Überwallungsharz der Schwarzföhre (Pinus laricio) in Alkohol und leitete so lange Wasserdampf durch die Lösung, bis der Alkohol vertrieben war, filtrierte heiß und schüttelte die wässerige Lösung mit Äther aus oder kochte das Harz mit Wasser aus. Es gelang ihm hierbei, Kaffeesäure, Ferulasäure und Vanillin zu isolieren. Bei gleicher Behandlung des Überwallungsharzes der Fichte (Picea vulgaris) erhielt Bamberger Paracumarsäure und Vanillin. Eine Säure hatte übrigens schon N. L.

[1]) Zur Kenntniss der Ueberwallungsharze, Sitzungsber. d. Wien. Akad. und Monatshefte f. Chem. 12 (1891), S. 441 und 15 (1894), S. 505, sowie Bamberger und Landsiedl ebenda 18 (1897).

Berlin[1]) erhalten, als er sog. Kauharz (tüggkåda), d. h. das Überwallungsharz der Fichte mit Wasser auskochte. Aus den zurückbleibenden Harzmassen konnte von Bamberger weder bei Pinus laricio noch bei Picea vulgaris Abietinsäure isoliert werden.[2]) Beim Verschmelzen mit Kali erhielt Bamberger bei Pinus laricio: Protocatechusäure und Brenzcatechin, bei Picea vulgaris: Protocatechusäure und Paraoxybenzoësäure neben etwas Brenzcatechin. Da aber die Verseifung nicht zu Ende geführt worden war, so ist es immerhin möglich, daß diese Produkte von den oben erwähnten gebundenen aromatischen Säuren herrühren, also nicht Zersetzungsprodukte des eigentlichen Harzkörpers sind.

Aber auch dem eigentlichen Harzkörper, zunächst des Schwarzföhrenharzes, hat Bamberger seine Aufmerksamkeit zugewendet, ihn zunächst durch Äther in zwei Anteile geschieden und dann aus dem ätherlöslichen α-Harz, das 80% ausmacht, einen Harzalkohol isoliert, den er, meiner Terminologie folgend, als Pinoresinol bezeichnet. Er fällt die Kalilösung mit festem Kali und zerlegt die Abscheidung. Dem Pinoresinol gab er anfänglich die Formel: $C_{16}H_{10}O_2(OH)_2(OCH_3)_2$. Es ist also ein Resinol. Es bildet eine Kaliumverbindung, eine Calciumverbindung, ein Diacetyl- und Dibenzoylpinoresinol und ein Dimethylpinoresinol. Die Formel wurde dann später durch Bamberger und Landsiedl auf Grund weiterer Studien in $C_{19}H_{20}O_6$ resp. $C_{17}H_{12}O_2(OH)_2(OCH_3)_2$ korrigiert. Im Überwallungsharze der Fichte fanden die Genannten dann ebenfalls Pinoresinol. Salpetersäure führte Pinoresinol in Dinitrogujacol ($C_6H_2(OH)(OCH_3)(NO_2)_2$) über, einen Körper, den Herzig durch Behandeln von Gujaconsäure mit salpetriger Säure erhielt. Im Harzkörper des Überwallungsharzes der Fichte fanden die genannten Autoren in dem ätherlöslichen Teile (der 80% beträgt) ein Gemenge von Abietinsäurepinoresinolester und Paracumarsäurepinoresinolester, im ätherunlöslichen Anteile dagegen Pinoresinotannol $C_{30}H_{30}O_6(OCH_3)_2$.

Sie haben dann auch noch das Überwallungsharz der Lärche, Larix decidua, untersucht und gefunden, daß in demselben neben Kaffeesäure und Vanillin ein neuer Harzalkohol vorkommt, das Lariciresinol, dem die Formel $C_{14}H_{10}(OCH_3)_2(OH)_3$ zukommt.

[1]) Ueber das Kauharz und eine in demselben enthaltene neue organische Säure, Liebigs Ann. 52 (1844), S. 407 und Förhandl. vid. de Skandin. Naturf. III ge Möte Stockholm 1842, p. 493.

[2]) Ducommun (Thèse Berne 1885) hatte aus dem Harze von Picea vulgaris Abietinsäure isoliert (a. a. O. S. 18).

Mit der Berichterstattung über vorstehende Untersuchungen bin ich jedoch schon dem Gange der Entwicklung vorausgeeilt. Denn schon aus dem Umstande, daß sich Bamberger bereits meiner Terminologie bedient, ist ersichtlich, daß ich eigentlich über seine Untersuchungen erst später hätte referieren sollen. Allein des Zusammenhanges wegen ist dies schon an dieser Stelle geschehen.

Bevor ich jedoch zu meinen Untersuchungen übergehe, sei noch der Guajacstudien Döbners und der Untersuchungen des Lärchenschwammharzes gedacht.

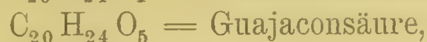
Der früheren Untersuchungen des Guajacharzes ist schon oben (S. 139) gedacht worden. Ihnen wäre noch eine Arbeit von Bötsch[1]) hinzuzufügen, welcher zeigte, daß man bei der trockenen Destillation des Guajacharzes mit Zinkstaub: Kreosol, Toluol, p-Xylol, ein wenig Pseudocumol und einen krist. Kohlenwasserstoff, das Guajen, $C_{12}H_{12}$ erhält. Döbner und Lücker[2]) haben nun neuerdings, anknüpfend an die Hlasiwetzschen und Hadelichschen Untersuchungen und diese vielfach bestätigend und erweiternd, das Guajacharz studiert — besonders den alkohollöslichen Anteil desselben. Sie isolierten, wie die früheren Autoren, aus demselben: Guajacharzsäure (11.15%), Guajaconsäure (50%) und Guajacinsäure oder β-Harz (11.75%). Sie gaben der krist. farblosen Guajacharzsäure (Schmelzp. = 86°) die Formel $C_{20}H_{24}O_4$ (Hlasiwetz: $C_{20}H_{26}O_4$), fanden in ihr (durch Benzoylierung) ein Hydroxyl: $C_{20}H_{23}O_3(OH)$ und unter den Produkten der trockenen Destillation auch Tiglinaldehyd (Guajol). Der farblosen, amorphen Guajaconsäure (Schmelzp. 81—83°) gaben sie die Formel $C_{20}H_{24}O_5$ (Hadelich: $C_{19}H_{20}O_5$). Sie wiesen in ihr zwei Hydroxyle nach und studierten die Diacetyl- und Dibenzoylverbindung. Bei der trockenen Destillation der Guajaconsäure erhielten sie: Tiglinaldehyd, Guajacol und Pyroguajacin ($C_{19}H_{22}O_3$), bei der Kalischmelze Protocatechusäure, flüchtige Fettsäuren und homobrenzcatechinartige Substanzen. Die Guajacinsäure bildet ein hellbraunes, amorphes Pulver. Sie erhielt die vorläufige Formel $C_{21}H_{22}O_7$) resp., da die Benzoylierung drei Hydroxylgruppen nachwies, $C_{21}H_{19}O_4(OH)_3$. Die Guajacsäure Thierrys (Guajacylsäure) wurde von Döbner und Lücker nicht wiedergefunden, wohl aber das Guajacgelb ($C_{20}H_{22}O_7$) und das ätherische Guajacöl dargestellt und studiert. Döbner hat dann[3]) auf Grund dieser Versuche, die also zu folgender Reihe führten:

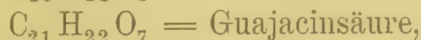
[1]) Monatsh. f. Chem. 1880, S. 615.

[2]) Ueber das Guajacharz Arch. d. Pharm. 1896, S. 593 und Lücker, Beitr. z. Kenntn. d. Chem. d. Guajacharzes. Dissert. Rostock 1892.

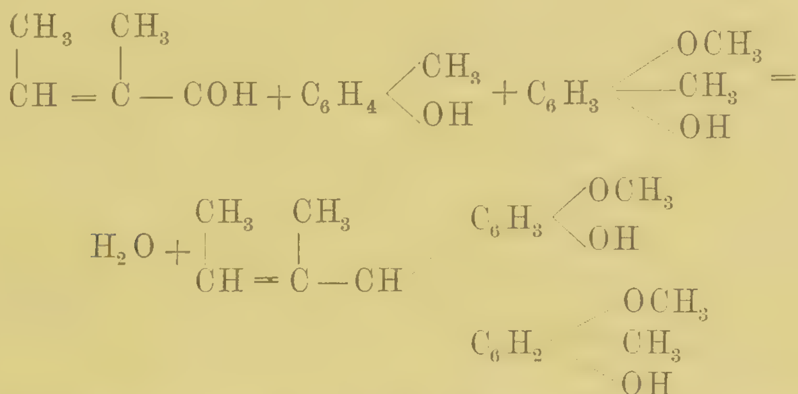
[3]) Versuch zur Synthese der Säuren des Guajacharzes, Arch. d. Pharm. 1896, S. 613.


$C_{20}H_{24}O_4$ = Guajacharzsäure,


$C_{20}H_{24}O_5$ = Guajaconsäure,

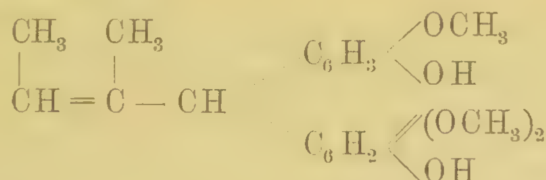

$C_{21}H_{22}O_7$ = Guajacinsäure,

besonders aber auf Grund der Ergebnisse der trockenen Destillation durch Kondensation von Tiglinaldehyd mit Kreosol und Guajacol mittelst starker Salzsäure nach der Gleichung:



einen braunen, amorphen Körper der Formel: $C_{20}H_{24}O_4$ erhalten, der die gleiche prozentische Zusammensetzung besaß, wie die Guajacharzsäure. Allerdings waren seine Eigenschaften sehr verschieden von denen der Guajacharzsäure und nur die Löslichkeit in Schwefelsäure mit roter Farbe teilte er mit der amorphen Säure des Guajacs.

Dem „künstlichen Harz", das Döbner durch Kondensation von Tiglinaldehyd mit Guajacol und Pyrogalloldimethyläther erhielt und dessen prozentische Zusammensetzung der Formel: $C_{20}H_{24}O_5$ entspricht, gibt er die Strukturformel:

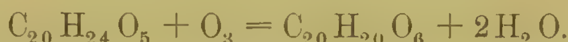


Dies Harz, das also die Formel der Guajaconsäure besitzt, teilt mit dieser die Eigenschaft, sich durch Oxydationsmittel zu bläuen. Auch durch Kondensation von Tiglinaldehyd mit Dimethylpyrogallol wurde ein Harz erhalten.

Die Guajaconsäure bedingt bekanntlich die Blaufärbung des Guajacharzes durch Oxydationsmittel. Es gelang Döbner[1]) sie in alkoholischer Lösung mittelst Eisenchlorid nahezu quantitativ in amorphes Guajacblau überzuführen, dem Döbner die Formel:

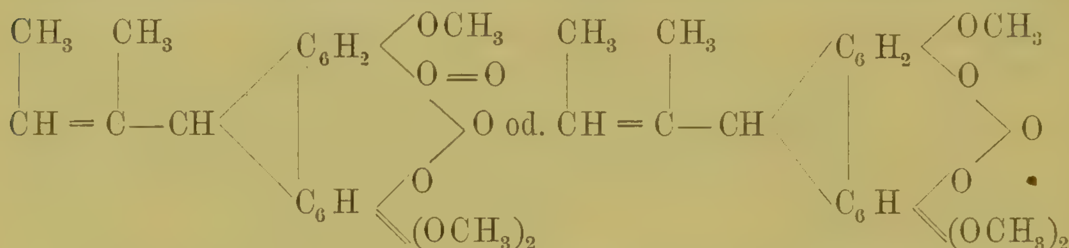
[1]) Arch. d. Pharm. 1896, S. 617.

$C_{20}H_{20}O_6$ gibt. Er erklärt seine Bildung aus der Guajaconsäure durch die Gleichung:



$$C_{20}H_{24}O_5 + O_3 = C_{20}H_{20}O_6 + 2H_2O.$$

Das von der Guajaconsäure aufgenommene Sauerstoffatom ist im Guajacblau außerordentlich locker gebunden und das ganze Verhalten des Guajacblaus erinnert vielfach an das des Wasserstoffsuperoxydes.[1]) Dieser Tatsache suchte Döbner durch auf die (freilich noch sehr hypothetische) Konstitution der Guajaconsäure aufgebaute Strukturformeln Rechnung zu tragen, die er in folgender Form zur Diskussion stellt:



Auch bei anderen Reaktionen sind harzartige Substanzen, „künstliche Harze“ erhalten worden. Der Versuche von Hlasiwetz und Barth sowie Miller, synthetisch Harze herzustellen, ist schon weiter oben gedacht worden. Auch Baeyer[2]) erhielt bei seinen Kondensationsversuchen zwischen Aldehyden und Phenolen harzartige Substanzen. So z. B. gibt Phenol bei der Kondensation mit Formaldehyd ein farbloses Harz und Pyrogallussäure eine farblose tanninähnliche Verbindung. Da wir aber bei zahllosen anderen Reaktionen auch „Harzschmieren“ erhalten, so bedarf die Entstehung derartiger Körper noch sehr der Aufklärung.

Herzig und Schiff[3]) haben sich neuerdings wieder mit dem Studium des Guajacharzes beschäftigt. Sie nehmen z. T. im Gegensatz zu Döbner in der Guajacharzsäure (Schmelzp. 83—85°) zwei Hydroxyle und zwei Methoxylgruppen an, geben ihr also die Formel $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OH)_2$ und betrachten es als erwiesen, „daß die nächsten Bestandtheile der Guajacharzsäure nicht durch Sauerstoffbindung verknüpft sind“. In dem Pyroguajacin fanden sie auch Methoxyl. Sie geben[4]) der Guajacharzsäure die Formel $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OH)_2$. HCl und siedende conc. HJ verwandelt sie in Norguajacharzsäure $C_{18}H_{22}O_8$, die acetyliert Tetraacetylnorguajacharzsäure $C_{18}H_{18}(OOC_2H_3O)_4$ liefert.

---

[1]) Vgl. auch oben S. 143 (Schär).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 5 (1872), S. 280 u. 1094.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges 1897, S. 378.

[4]) Monatsh. f. Chem. 18 (1897), S. 714.

Das Harz des Lärchenschwammes (Polyporus officinalis Fr.) ist ebenfalls in neuerer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen. Der Lärchenschwamm und sein Harz war zwar früher oft untersucht worden, so von Bouillon-Lagrange,[1] Bucholz,[2] Martius,[3] Trommsdorff,[4] Bley,[5] Schoonbrodt,[6] Harz,[7] Fleury,[8] Masing[9] u. a., doch war es nicht gelungen, einen reinen Körper daraus zu isolieren und es herrschte bezüglich der Bestandteile große Konfusion. Dieselbe ist vornehmlich durch Jahns,[10] dann auch durch Schmieder[11] gehoben worden. Jahns zeigte, daß im Lärchenschwammharz 16—18 % einer krist. Harzsäure der Formel $C_{14}H_{27}(OH(COOH)_2 \cdot H_2O$ vorkommt, die er nach Fleurys Vorgang Agaricinsäure nannte, deren Salze er studierte und die er als identisch mit Fleurys Agaricinsäure, Martius' Laricin, Schoonbrodts Agaricin und wohl auch mit Trommsdorffs Pseudowachs erkannte. Daneben fand er 3—4 % eines amorphen, weißen Körpers, den schon Masing erwähnt und unter 25—30 % rotes, bitteres, purgierendes Harz. Schmieder, der den Pilz eingehend studierte, isolierte vier Harze aus demselhen. Das α-Harz bestand aus zwei Körpern ($C_{15}H_{24}O_4$ und $C_{17}H_{28}O_3$), das β-Harz war die Agaricussäure (Agaricinsäure Jahns), von der er das Anhydrid, einen Aethyläther und das Monoacetylderivat darstellte, das γ-Harz ($C_{14}H_{22}O_3$) gab unter Wasserabspaltung einen krist. Sublimat und das δ-Harz war eine Säure der Formel $C_{12}H_{22}O_4$.

---

[1]) Ann. chim. 51 (1804), p. 75, Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 14 (1808), S. 171.

[2]) Jahrb. f. Pharm. 14 (1808), S. 111.

[3]) Buchn. Rep. 41 (1845), S. 92.

[4]) Berl. Jahrb. 1808, S. 111.

[5]) Trommsd. neues Journ. 25, S. 119.

[6]) Journ. de méd. Brux. 1863 und Wittsteins Vierteljahrsschr. für prakt. Pharm. 13.

[7]) Beitr. z. Kenntn. des Polyp. off. Soc. imp. des Natural. Moskau 1868.

[8]) Journ. de pharm. 11 (1870), S. 202 und 1875.

[9]) Arch. d. Pharm. 1875, S. 111.

[10]) Zur Kenntn. d. d. Agaricinsäure. Arch. d. Pharm. 1883.

[11]) Ueber Bestandth. d. Polyp. offic. Dissert. Erlangen 1886.

Spezieller Teil.

Multum egerunt, qui ante nos fuerunt, sed non peregerunt, multum adhuc restat operis, multumque restabit, nec ulli nato post mille secula praecludetur occasio, aliquid adhuc adjiciendi.

Seneca.

Eigene Untersuchungen.

Einleitung.

Die allgemeinen Grundsätze, welche mich bei meinen Harzuntersuchungen leiteten, habe ich bereits in der Einleitung dargelegt. Dort sind auch schon die Methoden angegeben, welche ich angewendet habe. Dieselben knüpfen z. T. an die von Miller bei der Untersuchung des Styrax benutzten, z. T. an die bei den neueren Untersuchungen der Coniferenharze angewendeten an, z. T. sind sie für den besonderen Fall ausgearbeitet worden. Ich habe bei den Untersuchungen mein Hauptaugenmerk auf den eigentlichen, früher meist beiseite gestellten Harzkörper gerichtet. Allerdings habe ich auch die Beisubstanzen nicht vernachlässigt und stets versucht, mir ein Bild von der wirklichen Zusammensetzung der Harzdrogen zu verschaffen. Dieser Weg weicht von dem, den die theoretischen Chemiker einschlugen, ab, die sich für gewöhnlich damit begnügten, einen oder mehrere wohl charakterisierte Körper zu isolieren und zu studieren und die Hauptmasse in der Regel beiseite stellten. Die Bedürfnisse der Pharmakognosie verlangen aber eine möglichst vollständige Analyse. Mit dem Studium nur eines Körpers, der vielleicht nicht einmal einen beträchtlichen Anteil der Droge ausmacht, ist ihr nicht gedient. Die von mir und meinen Schülern isolierten Substanzen weiter auch nach der rein chemischen Seite hin zu studieren, behalte ich mir für später vor.

Dagegen erscheint es wünschenswert, daß sich an dem Studium der Harzsekrete möglichst viele beteiligen. Denn die im Nachstehenden mitgeteilten Untersuchungen möchte ich nur als vorläufige Versuche betrachten, diesen schwierig beizukommenden Substanzen näher zu treten. Es mußte doch einmal der Anfang gemacht werden. Dagegen verhehle ich mir keineswegs, daß viele der beschriebenen Substanzen, so z. B. die Resinotannole und Resene, eines näheren Studiums noch bedürfen, bevor wir uns ein Bild ihres Baues machen können. Aber die physiologische Chemie muß ja oftmals mit der Analyse beginnen, bevor die Köper kristallisiert zu erhalten sind.

Im folgenden mögen die Resultate kurz zusammengefaßt werden.

Was die Terminologie betrifft, so nenne ich Reinharz den von den begleitenden Beisubstanzen befreiten Harzkörper, alle farblosen Harzsäuren Resinolsäuren, die Harzalkohole mit Gerbstoffreaktion Resinotannole (oder kurz Tannole), die Harzester Resine, die in Alkalien unlöslichen, gegen Alkalien resistenten sog. indifferenten Harzbestandteile Resene. Echte Harze setze ich in Gegensatz zu Gummiharzen.

Die ursprünglich Unverdorbenschen (nicht die Berzeliusschen) α- und β-Harze (s. oben S. 99) enthalten Resinole bezw. Resinolsäuren, die γ-Harze Resine, die B- oder indifferenten Harze Resene, freilich in noch unreiner Form. Immerhin kann man aber in den ursprünglichen Unverdorbenschen Klassen meine Harzgruppen z. T. wiedererkennen. Leider ist die ursprüngliche sachgemäße Terminologie Unverdorbens (S. 99) gänzlich in Vergessenheit geraten und durch die willkürliche von Berzelius ersetzt worden. Ja Unverdorben selbst hat später seine gute Terminologie verlassen.

A. Tannolharze.

Unter diesem Namen mögen vorläufig diejenigen Harze begriffen werden, die Resinotannole in Esterbindung also Tannolresine enthalten. Zu dieser Gruppe gehören die Umbelliferenharze und die Benzharze mit Ausnahme des Styrax, der aber in anderer Hinsicht zu den Benzharzen so nahe Beziehungen zeigt, daß er als Resinolresinharz an den Schluß derselben als Anhang gesetzt werden mag.

I. Benzharze.

Unter diesem Namen begreife ich alle Harze, welche Benzoësäure oder Zimtsäure (oder davon sich ableitende Säuren) enthalten, also alle die Produkte, die die Franzosen „Balsame“ nennen. Die Gruppe umfaßt Harze sehr verschiedener Pflanzenfamilien. Es sind darunter die Papilionaceen (Tolu- und Perubalsam), Hamamelidaceen (Styrax), Styracaceen (Benzoë), Liliaceen (Aloë, Acaroid) und Palmen (Drachenblut) vertreten.

Meist findet sich in diesen Benzharzen die betr. Säure resp. die Säuren sowohl frei wie in Esterbindung. Die freie Säure darf wohl als aus dem Ester abgespalten betrachtet werden, so daß ursprünglich

von der Pflanze nur der Ester gebildet wurde, die Spaltung aber als ein sekundärer Prozeß betrachtet werden muß, der entweder spontan nach dem Ausfließen des Balsams erfolgt oder Folge einer eigentümlichen Behandlungsweise seitens der Sammler ist. Jedenfalls treten freie Säuren besonders reichlich bei den Sekreten auf, die einer tiefgreifenden Prozedur unterworfen werden, wie solche z. B. bei der Gewinnung des Perubalsams und Styrax vorgenommen werden. Ja von den freien Säuren würden z. B. im Styrax gewiß noch reichlichere Mengen gefunden, wenn das Produkt nicht mit Wasser gekocht würde. Mit dem Wasser wird hier sicher viel Säure fortgegossen.

Gebunden sind die Säuren bei den Benzharzen meist an Resinotannole, seltener, wie beim Styrax, an Resinole (s. weiter unten).

1. Benzoë.

Die Benzoë ist das pathologische Sekret von Styrax Benzoïn Dryand.[1] Ihre Entstehung ist hinten im botanischen Teile, im Kapitel Harzfluß geschildert.

Die Gewinnung der Siam-Benzoë erfolgt nach Thorell[2] in den Bergen zwischen Tongkin und Laos in der Weise, daß man im Januar Längseinschnitte im unteren Stammteil macht und jederseits derselben die Rinde loshebt. Das Ausfließen dauert zwei Monate. Am Ende löst man die Benzoë mit der Rinde ab, unter der sie sich gesammelt hat. Nach Hicks erfolgt das Anschneiden am Luang Prabang, am Ostufer des Mekong im französ. Hinterindien im April und Mai.

Die Sumatrabenzoë wird meist von jüngeren Bäumen gesammelt. Ältere (Miquel) und längere Zeit geharzte (Duplessy) liefern ein dunkleres Produkt. Man macht (nach Miquel jährlich viermal) lange gerade oder schräge Längseinschnitte (Fig. 3), die bis ins Holz gehen (an anderen Orten Einschnitte der Form ⟨ ⟩) und sammelt nach einiger Zeit das Harz von den Wundrändern. Längere Zeit geharzte Bäume werden wohl auch gefällt und das Harz herausgelöst.[3]

Weder Holz noch Rinde enthalten Harzbehälter. Die Harzbehälter entstehen erst nach der Verwundung (siehe das Kapitel Harzfluß im botan. Teile).

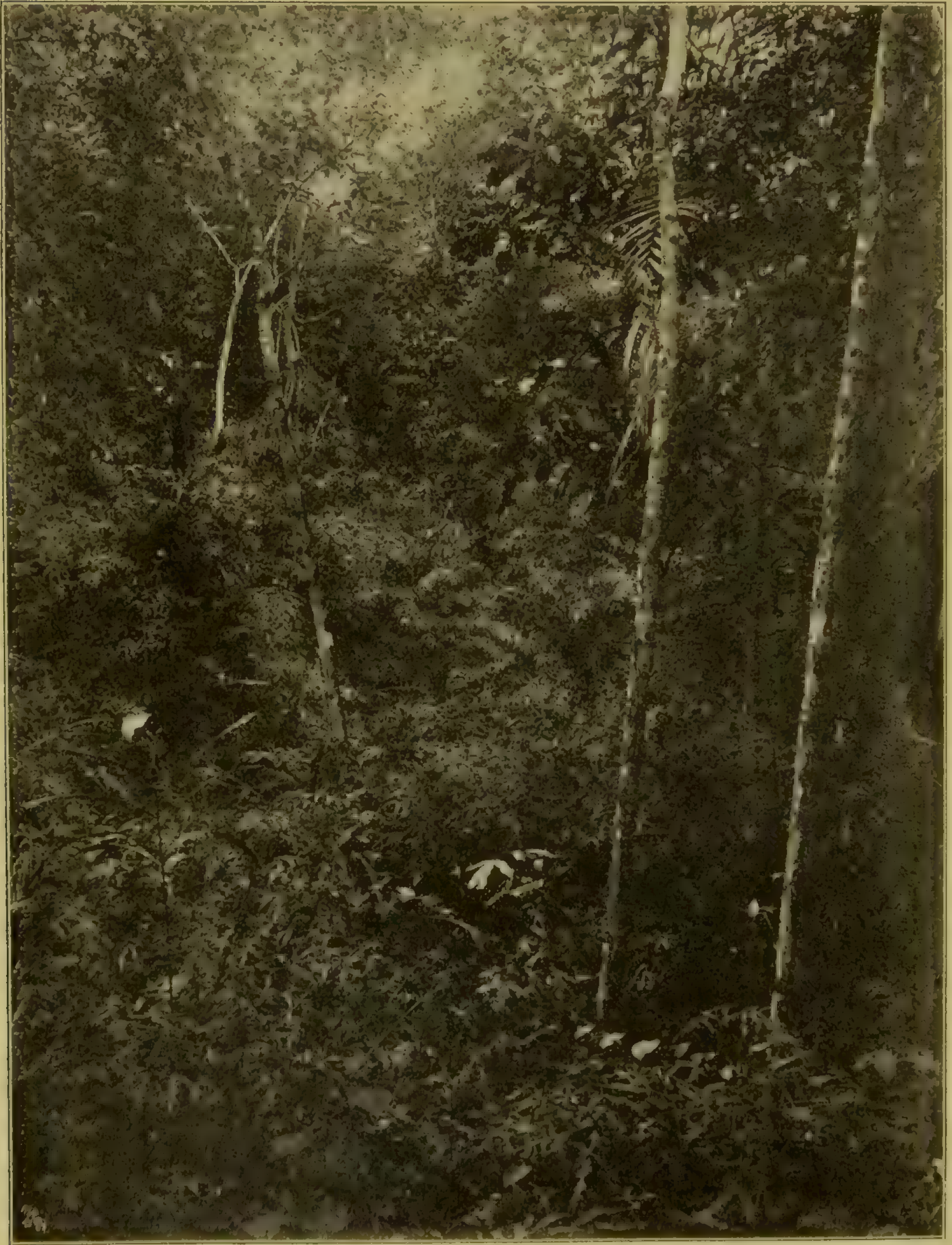
[1]) Abgebildet ist der Baum in meinen Indischen Heil- und Nutzpflanzen. Taf. 84.

[2]) Garnier, Voyage de l'explor. en Indo-Chine II. 1873 (Thorell, Agric. et Horticult. de l'Indo-Chine).

[3]) Vgl. auch die älteren Angaben in Marsden, History of Sumatra. London 1811. Miquel, Sumatra.

13*

Von der Benzoë existieren z. Z. vier Handelssorten: die Siambenzoë, die Sumatrabenzoë, die Penangbenzoë (Storaxbenzoë) und die



Figur 3.

Benzoëbäume mit langen vertikalen, behufs Benzoëgewinnung angebrachten Einschnitten. 5 km vom Oberlauf des Moesi-Stromes in der Residentschaft Palembang (Sumatra). Kißling, phot.

Palembangbenzoë. Ich habe mit Herrn Fritz Lüdy alle vier Sorten untersucht.[1])

Auf welche der Sorten sich die älteren Untersuchungen der Benzoë von Bucholz (1811), John (1816), Stoltze (1823), Unverdorben (1829), van der Vliet (1840)[2]) beziehen, ist schwer zu sagen, wohl kaum auf das Produkt, welches wir jetzt Siambenzoë nennen, denn diese kommt erst seit 1853 nach Europa.[3]) Dennoch muß es ein der Siambenzoë ähnliches Produkt, vielleicht Palembangbenzoë gewesen sein, denn es war eine vorwiegend Benzoësäure enthaltende Droge. Die späteren Untersuchungen halten dann vielfach namentlich zwei Sorten auseinander: Siambenzoë und Sumatrabenzoë (so z. B. Kolbe und Lautemann, Theegarten, Aschoff, Hirschsohn). Aber es werden auch wieder beide durcheinander geworfen, wodurch viel Konfusion entstand.[4])

Im allgemeinen galt als erwiesen, daß die Siambenzoë Benzoësäure, die Sumatrabenzoë Zimtsäure (neben Benzoësäure) enthält und viele Pharmakognosten (Flückiger,[5]) Hanbury,[6]) Holmes[7]) u. a.) sind denn auch der Ansicht, daß nicht dieselbe Art beide Benzoësorten liefern könne. Nach Holmes soll die Benzoëpflanze Siams auch andere Blätter und einen anderen Fruchtknoten haben.[8]) Immerhin dürften es zum mindesten sehr nahe verwandte Arten sein.[9]) Daß Padangbenzoë von Styrax Benzoïn stammt, hat Treub[10]) festgestellt, für die Sumatrabenzoe ist diese Abstammung sicher.[11]) Der Direktor des siamesischen Museums in Bangkok, Dr. Haase, bezeichnete es mir als sicher, daß auch die Siambenzoë von Styrax Benzoïn Dr. stamme.

---

[1]) Tschirch und Lüdy, Studien über die Sumatrabenzoë und ihre Entstehung. Arch. d. Pharm. 1893, S. 43. Studien über die Siambenzoë, ebenda 1893, S. 461. Ueber die Handelssorten der Benzoë und ihre Verwerthung, ebenda 1893, S. 500.

[2]) Ueber die älteren Arbeiten sowie die Geschichte der Entdeckung der Benzoësäure ist in den betr. Abschnitten weiter oben referiert. Vgl. auch unseren Aufsatz im Arch. d. Ph. 1893 und oben S. 66.

[3]) Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl., S. 121.

[4]) Auch Flückiger hält die Sorten nicht streng genug auseinander. Ich kann z. B. nicht ersehen, aus welcher Benzoë er Styrol beim Destilliren mit Wasser erhielt.

[5]) Buchners Repertor. (1869) 19, S. 313.

[6]) Flückigers Pharmakognosie. 3. Aufl., S. 120.

[7]) Pharm. Journ. (3) 1883, p. 354. Pharm. Jahresber. 1883, S. 148.

[8]) Pharm. Journ. 1891, p. 518.

[9]) Vgl. Tschirch, Über den Harzfluß, Flora 1905 und unsere Mittheilung über die Einsammlung, Arch. d. Pharm. 1893, S. 463.

[10]) Bot. Jahresber. 1892, II, S. 379.

[11]) Vgl. z. B. Wiesner, Rohstoffe und Mikroskop. Unters. 1872.

Ich habe vor einiger Zeit[1]) den Gedanken ausgesprochen, daß die Art, welche die Siambenzoë liefert, eine physiologische Varietät der Art sei, von welcher die Sumatrabenzoë kommt, beide aber zu Styrax Benzoïn Dryander gehören. Diese Anschauung erschien solange etwas gewagt, als es nicht gelungen war, auf Sumatra, wo erwiesenermaßen Styrax Benzoïn geharzt wird, eine zimtsäurefreie Benzoë aufzufinden. Diese Lücke ist nun ausgefüllt. Wir haben (vgl. weiter unten) in der Palembangbenzoë von der Ostküste Sumatras eine Benzoë kennen gelernt, die nur Benzoësäure und gar keine Zimtsäure enthält. Und da nun auch die aus der Siambenzoë ausgelesenen Pflanzenreste, besonders Rinde und Holz, anatomisch ganz mit korrespondierenden Geweben sicher bestimmter Styrax Benzoïn übereinstimmen,[2]) so stehe ich nicht an, die beiden Pflanzen, welche Siam- und Sumatrabenzoë liefern, in der Tat für physiologische Varietäten einer und derselben Art anzusehen.

Vereinzelt stehen die Angaben, daß auch Siambenzoë Zimtsäure enthalte (Kolbe und Lautemann).[3]) In Penangbenzoë fand Flückiger beide Säuren, Rump nicht.

Über die Form, in der die Benzoësäure in der Benzoë vorkommt, herrschte Meinungsverschiedenheit. Zahlreiche Publikationen namentlich aus dem Ende des XVIII. und dem Anfange des XIX. Jahrhunderts diskutieren die Frage, ob die Benzoësäure zu den „näheren Bestandteilen" der Benzoë gehöre oder nicht. Besonders die 1776 veröffentlichte Scheelesche nasse Kalkmethode[4]) der Darstellung der Benzoësäure gab zu dieser Diskussion Veranlassung. Denn es war seitdem bekannt, daß man durch Kochen mit Kalk oder Alkalien die Ausbeute an Benzoësäure zu steigern vermag. Auch noch in neuerer Zeit ist diese Frage ventiliert worden.

Rump[5]) meint, die Benzoësäure sei in der Benzoë an eine zweite Säure gebunden und Löwe,[6]) der die Fragen studierte: „Ist Benzoësäure in der Benzoë fertig gebildet oder frei oder an einen besonderen Körper gebunden resp. ist die Benzoësäure ein Oxydationsprodukt eines Teiles des Benzoëharzes durch den Sauerstoff der Luft?", sagt,

[1]) Harze und Harzbehälter. I. Aufl. 1900 und Flora 1904. Heft 3.

[2]) Tschirch, Über d. Harzfluß. Arch. d. Pharm. 1905, S. 10. Svendsen, Dissertation Bern 1905.

[3]) Das Gleiche finde ich in der Preisarbeit für Lehrlinge von Hagemeister (Arch. d. Pharm. 200 (1872), S. 205), angegeben.

[4]) Vgl. oben S. 67.

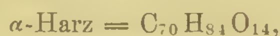
[5]) Studien über die Benzoë, Hannover 1878, Pharm. Centralh. 19, S. 237.

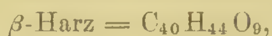
[6]) Journ. pr. Chem. 108, S. 257, Jahresber. d. Pharm. 1870, S. 341.

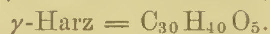
die Benzoë enthalte neben fertig gebildeter auch gebundene Benzoësäure und letztere entstehe nicht durch Oxydation des Harzes. Flückiger[1]) hält es auf Grund der Kremelschen Verseifungszahlen für erwiesen, daß neben freier Säure auch Ester in der Benzoë vorkommen, läßt es aber unentschieden, ob solche der Benzoesäure.

Vanillin wurde 1878 von Rump[2]) und Jannasch in der Siambenzoë entdeckt, Styrol gibt Theegarten als Bestandteil der Sumatrabenzoë an, Styracin und Storaxöl soll nach Hagemeister[3]) bisweilen in Penangbenzoë vorkommen, aber von beigemischtem Rasamalaharze herrühren(?). Endlich gibt Denner[4]) in einer vorläufigen Mitteilung an, daß er in der Sumatrabenzoë neben Zimtsäure und Benzoësäure, Zimtsäurebenzylester, Styracin, Styrol, Vanillin und Benzaldehyd gefunden habe.

Die Harzbestandteile der Benzoë sind in neuerer Zeit ganz vernachlässigt worden. In früherer hat man sie öfter untersucht. So isolierte Unverdorben ein α-, β-, γ-Harz, ebenso van der Vliet. Kopp fügte noch ein δ-Harz hinzu. Diese Harze sind dann auch von van der Vliet der Elementaranalyse unterworfen worden. Derselbe stellte folgende Formeln auf:


α-Harz $= C_{70}H_{84}O_{14}$,


β-Harz $= C_{40}H_{44}O_9$,


γ-Harz $= C_{30}H_{40}O_5$.

Ludwig erhielt aber (1865) ganz andere Zahlen. Johnston,[5]) der 1840 die Benzoë besonders in ihrem Verhalten zu den Alkalien eingehend studierte, gibt dem Harze die Formel: $C_{40}H_{22}O_9$. Alle diese Harze sind Gemische. Das gleiche gilt von den drei Benzoresinen Denners.

Die Produkte, welche bei der pyrogenen Zersetzung, der trockenen Destillation der Benzoë neben Benzoësäure entstehen, hat Jacobsen[6]) untersucht. Er fand unter denselben Benzoësäure-Methylester, Benzoësäure-Benzylester, Vanillin, Guajacol, Acetylguajacol, Pyrocatechin und Benzophenon. Berthelot erhielt bei der trockenen Destillation auch 5 % Styrol.

Die Reduktion der Benzoë mittelst Zinkstaub lieferte Ciamician[7]) vornehmlich Toluol, dann Xylol, Naphtalin und Methylnaphtalin. Die

[1]) Pharmakognosie 1891, S. 122.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 11 (1878), S. 1634.

[3]) Arch. d. Pharm. 200 (1872), S. 211.

[4]) Pharm. Centralh. 1887, S. 527.

[5]) Phil. Transact. Iune 1840, p. 383.

[6]) Arch. d. Pharm. 1884, S. 366.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 11, S. 274.

Oxydation mit schmelzendem Kali, die Hlasiwetz und Barth[1]) vornahmen, lieferte neben Benzoësäure, p-Oxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin und flüchtige Fettsäuren.

So interessant die letztgenannten Ergebnisse auch sind, so sagen sie doch wenig über die Harzbestandteile der Benzoë aus, denn da die Benzoë sicher ein zusammengesetzter Körper ist, so wissen wir immer noch nicht, welche ihrer Bestandteile die erwähnten Körper bei der Reduktion und Oxydation liefern. Ein Teil ist von vornherein auf Rechnung der Benzoësäure zu setzen, denn Barth und Schreder[2]) erhielten beim Verschmelzen der Benzoësäure mit Kali: p-Oxybenzoësäure, α-Oxyisophtalsäure und Diphenylcarbonsäuren.[3])

Wir haben es uns daher zur Aufgabe gemacht, zunächst mit Hilfe von möglichst indifferenten Scheidungsmitteln eine Trennung der Bestandteile zu erzielen und erst diese dann den Reaktionen unterworfen. Selbstverständlich wurden die vier Benzoësorten des Handels streng auseinander gehalten.

a) Sumatrabenzoë.

Die in Arbeit genommene Sumatrabenzoë, die ich aus Sumatra mitgebracht hatte, enthielt nur 0,01 % Asche. Destilliert man sie mit Wasserdampf, so gehen Spuren Styrol[4]) und ein Gemisch von Zimtsäure und Benzoësäure über, die durch Überführung in die Aethylester, Fraktionieren derselben und Verseifen identifiziert wurden. Löst man die Benzoë in Äther und schüttelt rasch wiederholt mit 4 % Natronlauge aus, so bleibt im Äther ein Öl gelöst, das aus Äther an Sulfitlauge eine kleine Menge Benzaldehyd abgibt und nach längerer Zeit geruchlose Kristalle absetzt, die bei 44° schmelzen, verseift Zimtsäure (Schmp. 133°) und Zimtalkohol (Sdp. 250°) liefern und durch die Analyse sich als Styracin ($C_{18}H_{16}O_2$) erweisen:

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2$
C = 82.1 %	81.81 %
H = 6.3 %	6.06 %

[1]) Liebigs Ann. 134 (1865), S. 270.

[2]) Monatshefte für Chemie 1882, S. 799.

[3]) Es erfolgt also Hydroxylierung, Hydroxylierung mit Karboxylierung und Reduktion mit Kondensation.

[4]) Ob alles Styrol, das man bei dieser Methode findet, in der Sumatrabenzoë vorgebildet ist, ist noch zweifelhaft, denn wir wissen, daß Zimtsäure sowohl beim Destillieren mit Wasserdampf als auch bei längerem Erhitzen (Howard) in CO_2 und Styrol zerfällt.

Nachdem alles Styracin auskristallisiert war, wurde das zurückbleibende Öl im Kohlensäurestrom fraktioniert. In der ersten Fraktion (2 gr.), die bei 78—80 ⁰ siedete, fand sich Benzol, das durch die Nitrobenzol- und Anilinreaktion identifiziert wurde, in der zweiten (80—150 ⁰) Spuren Styrol, die höheren Fraktionen waren zersetzt und enthielten weder Zimtsäurebenzylester noch Benzoësäurebenzylester. Destilliert man das Öl jedoch nach Abscheidung des Benzaldehyds und Styracins mit Wasserdampf, so bleibt im Kolben ein schweres Öl zurück, das analysiert sich als Zimtsäurephenylpropylester ($C_{18}H_{18}O_2$) erwies und bei der Verseifung denn auch Zimtsäure (Schmelzp. 133 ⁰) und Phenylpropylalkohol (Sdp. 235 ⁰) lieferte.

Gefunden[1]	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2$
C = 81.3 %	81.20 %
H = 6.6 %	6.76 %

Dieser Ester ist unzersetzt nicht flüchtig.

Versetzt man die beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit 4 % Natronlauge erhaltene alkalische Lösung mit Salzsäure und filtriert heiß, so scheidet sich beim Erkalten viel Benzoesäure und wenig Zimtsäure aus. Die von den Kristallen nach einigen Tagen abfiltrierte Lösung wurde dann mit Äther ausgeschüttelt und der Äther mit Sulfitlauge durchzogen. Aus der Sulfitlauge wurden Kristalle vom Schmp. 78⁰ isoliert, die alle Reaktionen des Vanillins zeigten und analysiert sich denn auch als Vanillin erwiesen:

Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_3$
C = 63.7 %	63.15 %
H = 5.5 %	5.26 %

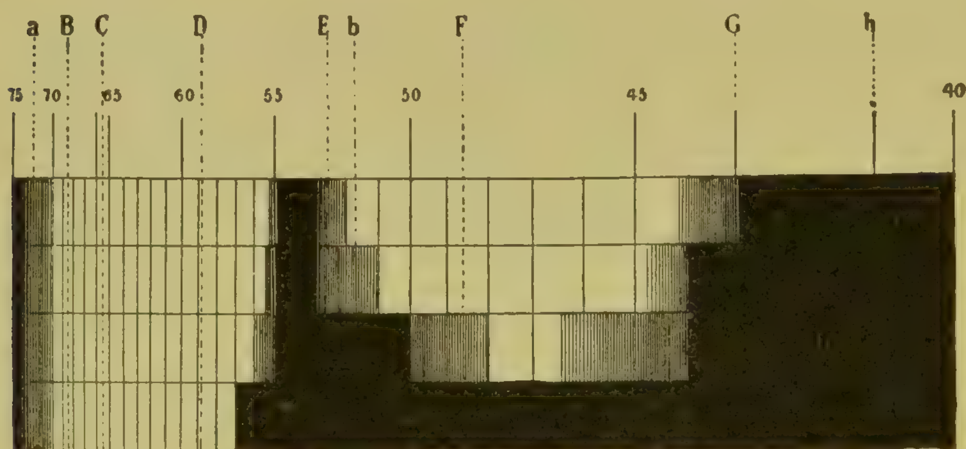
Welche Substanz den Geruch der Benzoë bedingt, bleibt noch zu untersuchen. Styracin und Zimtsäurephenylpropylester sind geruchlos oder fast geruchlos und das Vanillin bedingt den Geruch keineswegs allein. Ich will allerdings bemerken, daß wir niemals den Zimtsäurephenylpropylester geruchlos erhalten konnten. Doch gibt Miller an, er sei rein fast geruchlos.

Zur genaueren Bestimmung der in der Sumatrabenzoë enthaltenen freien Säuren wurde die Benzoë in Äther gelöst und die Lösung mit 1 prozent. Sodalösung rasch durchgeschüttelt. Die sofort abgelassene Lauge lieferte, mit Salzsäure zerlegt, ein Säuregemisch vom Schmelzpunkte 125 ⁰, das mit Permanganat die Benzaldehydreaktion gab und aus dem sich Benzoësäure und Zimtsäure isolieren ließen. Ebenso gibt die ätherische Benzoëlösung in Wasser von 50⁰ gegossen nach

[1]) Die analytischen Belege für diese und alle folgenden Analysen sind im Archiv der Pharmacie zu finden.

dem Filtrieren und Neutralisieren mit Soda eine Flüssigkeit, die eingedampft und mit Salzsäure versetzt das gleiche Säuregemisch liefert. Beide Manipulationen schließen eine Verseifung der Ester aus. Wir sind also berechtigt anzunehmen, daß die Sumatrabenzoë neben freier Benzoësäure auch freie Zimtsäure enthält, letztere allerdings nur in geringer Menge.

Das von den freien Säuren, Estern, Kohlenwasserstoffen und Aldehyden befreite Harz wurde nunmehr mit Kali und Wasserdampf verseift, die Verseifungsflüssigkeit mit starkem Kali versetzt und nach Zusatz von Kalistücken auf freiem Feuer eingedampft. Es schieden sich besonders nach Zusatz einiger Tropfen Äther reichlich Nadeln einer farblosen Verbindung ab, die als das Kalisalz eines Harzalkohols, des Benzoresinols, erkannt wurde. Aus der braunen Lauge wurde



Figur 4.
Absorptionsspektrum einer Lösung des Benzoresinols in Schwefelsäure.

zunächst mittelst Salzsäure das rohe Benzoresinotannol (Sumaresinotannol) gefällt und, da dies noch Benzoresinol enthielt, von diesem mittelst konz. alkoholischer Kalilauge getrennt: es fällt Benzoresinotannolkalium aus, das mit Salzsäure zerlegt, freies Benzoresinotannol, das ebenfalls ein Harzalkohol ist, lieferte. Auch mittelst Kalk kann man eine Rohtrennung der beiden Harzalkohole bewirken, da der Benzoresinotannolkalk in Alkohol unlöslich ist.

Das Benzoresinol (Schmp. 274°) ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Toluol, Essigsäure, Ammoniak, unlöslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung reagiert neutral. Da Benzoresinol sich mit tiefroter Farbe in konz. H_2SO_4 löst, so ist die bekannte Schwefelsäurereaktion der Benzoë auf diesen Körper zurückzuführen. Es kristallisiert aus Äther

und Aceton in feinen Nadeln, aus starkem oder verdünntem Alkohol in Drusen. Die Lösung in verdünntem Kali läßt bei Zusatz starken Kalis feine Nädelchen des Benzoresinolkaliums fallen. Sehr vorsichtig erhitzt sublimiert es in Nädelchen. Die tiefrote Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt spektralanalytisch geprüft ein breites Band zwischen $\lambda = 0.555$ und $\lambda = 0.510\ \mu$, das sich bei Steigerung der Schichtendicke gegen Blau verbreitert (Fig. 4), sowie Absorption des Blau und Violett. Bei der Liebermannschen Cholestolreaktion gibt Benzoresinol, wie auch Thoms fand, zunächst eine rosenrote Farbe, die dann über Blau in Grün übergeht, bei der Salkowski-Hesseschen Reaktion färbt sich das Chloroform blutrot. Das Benzoresinol gibt also die Phytosterinreaktionen.[1] Die Analyse des Benzoresinols ergab folgende Resultate:

Gefunden (Mittel aus 5 Analysen)	Berechnet für $C_{16}H_{26}O_2$
C = 76.5 %	76.8 %
H = 10.6 %	10.4 %

Die Molekulargewichtsbestimmung (mit Phenol) ergab 244 und 249 (die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ verlangt 250).

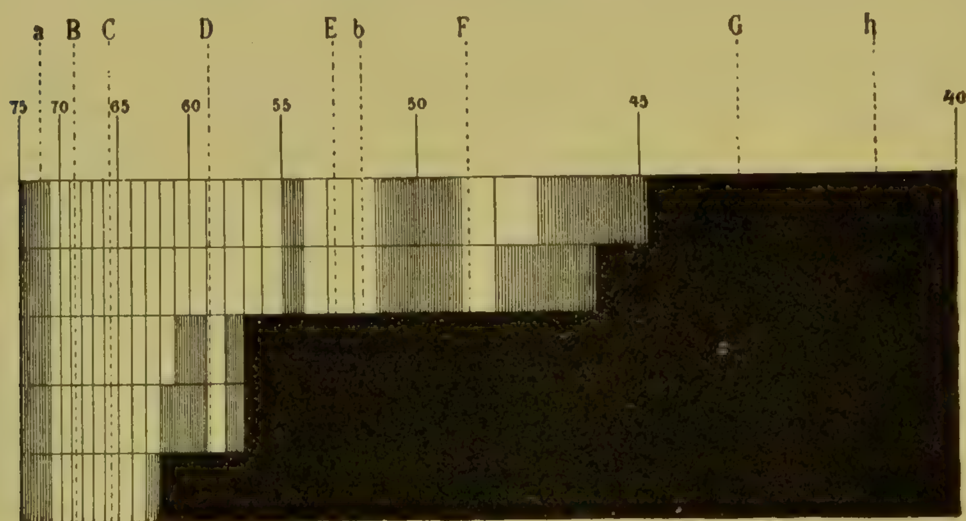
Das ebenfalls kristallisierende Benzoresinolkalium ist sehr zersetzlich, eine Kalibestimmung daher schwierig auszuführen. Die Bestimmungen näherten sich den Werten, die die Monokaliumverbindung verlangt (13.5%). Das Benzoresinol nimmt Brom auf, war aber weder zu acetylieren noch zu benzoylieren. Trotzdem rechne ich es zu den Harzalkoholen, denn es gelang uns den Methyl- und Äthyläther darzustellen. Der Methyläther (Schmp. 174°), durch Kochen einer mit Methylalkoholkali versetzten Benzoresinollösung in Methylalkohol mit Jodmethyl erhalten, kristallisiert aus mit einigen Tropfen Wasser versetzter alkoholischer Lösung und entspricht der Formel $C_{16}H_{25}O_2CH_3$. Auch der Äthyl- und Isobutyläther wurden dargestellt. Endlich gelang es uns das Benzoresinol mit Zimtsäure zu paaren, indem wir eine Lösung der beiden Komponenten in Äther mit Salzsäuregas sättigten und die überschüssige Säure mit verdünnter Sodalösung entfernten. Dieser Zimtsäurebenzoresinolester, der bei 206° schmilzt, sich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, nicht in Wasser und Petroläther löst, lieferte bei der Verseifung Zimtsäure und Benzoresinol und entspricht der Formel $C_{16}H_{25}O \cdot C_9H_7O_2$.

[1]) Das Benzoresinol dürfte identisch sein mit der Krautschen „Säure" aus Benzoë, die nach Liebermann mit Essigsäureanhydrid reagiert und mit HJ und P ein Terpen ($C_{10}H_{16}$) lieferte.

Gefunden	Berechnet
C = 78.2%	78.9%
H = 8.8%	8.4%

Die Verbindung war nicht kristallinisch zu erhalten. Sie ist der erste künstlich dargestellte Harzester, das erste synthetische Resin.

Der zweite Harzalkohol, der bei der Verseifung des Harzestergemisches erhalten wird, ist das Benzoresinotannol oder Sumaresinotannol. Er wurde über die Kaliumverbindung durch wiederholtes Fällen der Lösung derselben mit Salzsäure aschefrei erhalten. Er teilt mit allen anderen Resinotannolen die Eigenschaft nicht zu kristallisieren, bildet ein in Alkohol leicht lösliches, in Chloroform, Benzol, Toluol kaum lösliches, neutrales, hellbraunes Pulver. Seine



Figur 5.

Absorptionsspektrum einer Lösung des Siaresinotannols in Schwefelsäure.

Kaliumverbindung wird aus verdünnter alkalischer Lösung durch starkes Kali gefällt. Die tiefrotbraune Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt außer einer Absorption des Blau drei matte Bänder bei $\lambda = 0.600\,\mu$, bei $\lambda = 0.550\,\mu$ und bei $\lambda = 0.500\,\mu$ (Fig. 5).

Ich nenne den Körper Resinotannol, weil er durch Eisenchlorid braunschwarz, durch Bleiacetat hellbraun und durch Kalipyrochromat rotbraun gefällt wird und sich mit conc. HCl schwärzt, sich also wie ein gerbstoffartiger Körper, ein Tannol, verhält. Ein Schmelzpunkt war nicht zu bestimmen. Das Sumaresinotannol lieferte als Mittel aus sieben Verbrennungen folgende Analysenzahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_4$
C = 72.24%	72.00%
H = 7.08%	6.66%

Man kann also als einfachsten Ausdruck die Formel $C_9H_{10}O_2$ oder $C_{18}H_{20}O_4$ für dasselbe annehmen.

Das Sumaresinotannol bildet eine leicht zersetzliche Monokaliumverbindung $C_{18}H_{19}O_4K$, die durch Fällen der alkoholischen Tannollösung mit alkoholischem Kali erhalten wird, die sich aber schon beim Reinigen etwas zersetzt und ein Molekül H_2O enthält.

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4K$
K = 10.91%	11·58%

Sumaresinotannol nimmt Brom auf, liefert mit HNO_3 nitriert Pikrinsäure, mit verd. HNO_3 oxydiert ein phlobaphenartiges, rotbraunes Oxydationsprodukt und bildet, mit Jodäthyl erhitzt, einen Äthyläther, der im Gegensatz zum Tannol kaum in Alkohol, leicht dagegen in Chloroform löslich ist. Er entspricht der Formel: $C_{18}H_{19}O_4 \cdot C_2H_5$.

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4 \cdot C_2H_5$
C = 73.3%	73.17%
H = 7.46%	7.31%

Die Kalischmelze ergab neben Fettsäuren (Buttersäure) etwas Phenol und (durch Analyse identifizierte) Protocatechusäure. Das Sumaresinotannol gehört also zu den nicht glycosidischen Protocatechutannoiden.

Somit dürfen wir annehmen, daß von den bei der Kalischmelze der Benzoë von Hlasiwetz und Barth erhaltenen Körpern die Protocatechusäure und die flüchtigen Fettsäuren ihre Entstehung dem Resinotannol verdanken (wahrscheinlich auch das Brenzcatechin), daß dagegen die p-Oxybenzoësäure ein Oxydationsprodukt der Benzoësäure (Hlasiwetz verwendete wahrscheinlich Siambenzoë s. unten) ist und die daneben gefundene Benzoësäure durch die Schmelze nicht angegriffene, aus dem Harzester abgespaltete Säure war. Aber auch bei der Kalischmelze der Sumatrabenzoë erhält man Benzoësäure, denn Zimtsäure zerfällt bei dieser Operation bekanntlich in Essigsäure und Benzoësäure.[1])

Die Verseifung des Reinharzes hatte also gelehrt, daß man dabei zwei Körper von Alkoholnatur erhält: Benzoresinol und Sumaresinotannol. Um nun festzustellen, welche Säuren als Paarlinge dieser Alkohole esterbildend in der Benzoë auftreten, wurde zunächst dazu geschritten, die Harzester oder Resine zu isolieren und besonders ganz frei von freien Säuren darzustellen. Es gelang dies dadurch, daß die ätherische Benzoëlösung zunächst mit Petroläther gefällt, die Fällung nochmals in Äther gelöst und wieder mit Petroläther nieder-

[1]) Kraut, Liebigs Ann. 147, S. 113, Chiozza ebenda 86, S. 264.

geschlagen wurde. Dann lösten wir in Äther und schüttelten, um alle freie Säure zu entfernen, mit 1% Sodalösung aus. Das so erhaltene Estergemisch war völlig neutral. Es teilt mit allen anderen von uns seither isolierten Resinen die Eigenschaft, erweicht sich in langen, seidenglänzenden Fäden ausziehen zu lassen, und verseift zunächst immer härter und schließlich pulverig zu werden. Das Ende der Verseifung erkennt man daran, daß die Masse auch heiß nicht mehr weich ist, sondern pulverig-körnige Beschaffenheit besitzt. Eisenchlorid gibt nur eine Grünfärbung, keinen Niederschlag. Das Resin verhält sich also ganz anders wie das Tannol und ist schon durch diese Reaktion leicht von letzterem zu unterscheiden.

Verseift man das Resin mit Kali am Rückflußkühler, säuert die Flüssigkeit an, filtriert heiß und läßt erkalten, so scheiden sich reichlich in heißem Wasser lösliche Kristalle ab, die mit Tierkohle gereinigt farblos werden, dann bei 133° schmelzen und sowohl durch die Elementaranalyse wie die Reaktionen sich als Zimtsäure[1]) erweisen.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 73.02%	72.97%
H = 5.7%	5.41%

Bei der Hydrolyse des Harzesters wird also Zimtsäure abgespalten.

Der mit Salzsäure abgeschiedene Paarling der Zimtsäure wurde in verd. Kalilauge gelöst und in der Siedehitze mit conc. Kalilauge versetzt: Es fielen beim Erkalten reichlich Kristallnadeln aus, die sich als Benzoresinolkalium erwiesen. Sie lieferten mit Salzsäure zerlegt Benzoresinol ($C_{16}H_{26}O_2$) vom Schmp. 273°, das durch seine Reaktionen und die Elementaranalyse identifiziert wurde. Aus dem Filtrate vom Benzoresinolkalium scheidet Salzsäure Sumaresinotannol ($C_{18}H_{20}O_4$) ab, das gereinigt und analysiert sich als identisch mit dem oben beschriebenen Sumaresinotannol erwies.

Somit war erwiesen, daß das Harzestergemisch der Sumatrabenzoë aus dem Zimtsäurebenzoresinolester und dem Zimtsäuresumaresinotannolester besteht. Dieselben machen den Hauptbestandteil des Harzes aus. Alle anderen aus der Sumatrabenzoë isolierten Körper sind nur in geringer Menge darin vorhanden.

Es lies sich nunmehr leicht feststellen, daß die α-, β-, γ- und δ-Harze der früheren Autoren, die sämtlich mit Permanganat

[1]) Herr Lüdy hat darauf aufmerksam gemacht (Arch. d. Pharm. 1893, S. 502), daß Sumatrabenzoë ein vorzügliches Material zur Darstellung der Zimtsäure im großen ist und Methoden dafür ausgearbeitet. Man erhält leicht 20% der Rohdroge reine Zimtsäure.

noch Benzaldehydreaktion gaben, nichts anderes waren als mehr oder weniger stark verseifte Estergemische. So ist es denn leicht verständlich, das man durch anhaltendes Kochen mit Sodalösung schließlich alle Harze in γ-Harz verwandeln konnte, das das am stärksten verseifte Resin darstellt.

Um eine Vorstellung davon zu erhalten, in welchen Verhältnissen die beiden Resine in dem Estergemische enthalten sind, wurde eine gewogene Menge (27.1 gr.) des letzteren quantitativ verseift, die beiden Harzalkohole mittelst conc. Kalis getrennt und gewogen, die Zimtsäure aber einmal durch Restanalyse, dann durch Titration des mit Normalkali verseiften Estergemisches bestimmt. Es wurden erhalten:

5.2 % Benzoresinol,
64.5 % Sumaresinotannol,
30.2 % Zimtsäure (durch Restanalyse bestimmt),
32.9 % Zimtsäure (durch Titration bestimmt).

Berechnet man die Zimtsäure auf die Ester, so ergibt sich, daß die angewendete Menge (27.1 gr.) 9.4 Zimtsäure verlangt (durch Titration gefunden: 8.9).

Wir sind demnach berechtigt, anzunehmen, daß die Hauptmasse des Estergemisches (92.6 %) aus dem Zimtsäureester des Sumaresinotannols ($C_6H_5CH \cdot CH \cdot CO - O - C_{18}H_{19}O_3$) besteht und nur ein kleiner Teil (7.4 %) aus dem Zimtsäureester des Benzoresinols ($C_6H_5CH \cdot CH \cdot CO - O - C_{16}H_{25}O_2$). Ein anderer Körper ist nicht darin vorhanden.

Ist nun die Benzoë ein normales Produkt des lebenden Baumes, sind ihre Bestandteile in der Pflanze aufzufinden? Ich hatte in Indien beobachtet, daß Rinde und Holz des Benzoëbaumes geruchlos sind und keinerlei Sekretbehälter enthalten. Andererseits konnte ich feststellen, daß das Benzoëharz vornehmlich zwischen Holz und Rinde in Form großer Harzbeulen erst auftritt, wenn die Pflanze verwundet wird. Ich habe daher mit Herrn Lüdy auch die Rinde des Benzoëbaumes, Styrax Benzoin Dryand., von der ich eine größere Menge aus Java mitgebracht hatte, einer chemischen Untersuchung unterworfen.

Die völlig trockene Rinde wurde mit Äther extrahiert, in den, da die Benzoë völlig in Äther löslich ist, alle Bestandteile derselben übergehen mußten. Der Auszug enthielt aber weder Benzoësäure, noch Zimtsäure, noch deren Ester und nur etwas Wachs. Somit war erwiesen, daß die Benzoë in der unverletzten normalen lebenden Pflanze nicht vorgebildet vorkommt und erst nach Verwundung

als ein pathologisches Sekret auftritt, ihre Bildung daher als eine Reaktion auf den Verwundungsreiz zu betrachten ist.

Im alkoholischen Auszuge der Rinde war Zucker, Phloroglucin, Gerbstoff und ein neues Phlobaphen, das Benzophlobaphen genannt wurde, nachzuweisen, welches durch wiederholtes Fällen aus alkalischer Lösung gereinigt und analysiert, Zahlen gab, die auf die (vorläufige) Formel $C_{51}H_{50}O_{21}$ stimmten:

	Gefunden		Berechnet auf $C_{51}H_{50}O_{21}$
C =	61.3	61.2	61.30%
H =	4.9	5.1	5.01%

Beziehungen zwischen diesem Benzophlobaphen und dem Sumaresinotannol aufzufinden war mir nicht möglich, so daß die Frage, ob das erstere bei der Bildung der Benzoë wirklich sich beteiligt noch unentschieden ist. Bemerkenswert erscheint es jedoch, daß beide Gerbstoffcharakter besitzen.

b) Siambenzoë.

Der Gang der Untersuchung war etwa der gleiche wie bei der Sumatrabenzoë, so daß ich mich wesentlich kürzer fassen kann. Die Siambenzoë enthielt so gut wie keine Asche. Sie löste sich vollständig (bis auf die beigemengten Pflanzenreste) in Äther. Die ätherische Lösung wurde mit sehr schwacher Natronlauge (2%) rasch durchzogen und die wässerige Lauge sofort abgetrennt, die Prozedur zunächst mit höchst verdünnter Lauge und dann mit Wasser wiederholt. Die ätherische Lösung gab an Sulfitlauge keine Aldehyde ab. Es ist also ausgeschlossen, daß Benzaldehyd in Siambenzoë vorkommt. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde eine geringe Menge (0.3%) einer öligen Flüssigkeit erhalten, die auch nach wochenlangem Stehen bei strenger Winterkälte kein Styracin absetzte, so daß auch diese Substanz der Siambenzoë fehlt. Auch Benzol, Styrol und Zimtsäurephenylpropylester waren nicht nachzuweisen. Dagegen enthielt dieselbe einen Benzoësäureester. Denn wir erhielten sowohl bei der Verseifung der ursprünglichen Substanz, wie der bei 285° übergehenden Hauptfraktion stets Benzoësäure vom Schmelzp. 121° (niemals Zimtsäure). Daneben trat als Paarling derselben eine Substanz auf, die mit Permanganat die Benzaldehydreaktion gab, also wahrscheinlich Zimtalkohol oder Benzylalkohol war, die beide oxydiert Benzaldehyd liefern. Zur Identifizierung reichte die Menge nicht hin. Um die Substanz zu isolieren, müßte man mindestens 10 kg Benzoë in Arbeit nehmen. Immerhin dürfte das Vorkommen dieser Substanz die gelegentlich in

der Literatur auftauchende Mitteilung von einer wie Zimtsäure auf Permanganat reagierenden Substanz in der Siambenzoë aufklären. Denn gleich an dieser Stelle sei bemerkt, daß die Siambenzoë keine Zimtsäure enthält, weder freie noch als Ester gebundene.

Die beim Ausschütteln der ätherischen Benzoëlösung resultierende wässerige Lauge wurde nach Verjagen des Äthers mit Salzsäure heiß gefällt. Es schied sich sofort das ganze Harz aus. Aus dem heiß filtrierten Filtrate schieden sich beim Erkalten Kristalle ab, die nach Schmelzpunkt (121°), Eigenschaften und Elementaranalyse als Benzoësäure erkannt wurden, deren Vorkommen in freiem Zustande somit erwiesen ist. Benzaldehydreaktion wurde bei diesen Kristallen niemals beobachtet. Also ist freie Zimtsäure selbst in Spuren ausgeschlossen.

Bei dem oben eingeschlagenen Wege ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß Verseifung eintritt. Es wurde daher, um völlig einwurfsfrei festzustellen, ob neben gebundener auch freie Benzoësäure in der Siambenzoë vorkommt, die ätherische Benzoëlösung mit 0,25% Sodalösung geschüttelt und die Sodalauge mit Salzsäure heiß zerlegt. Es kristallisierte beim Erkalten Benzoësäure vom Schmelzpunkt 121° aus. Noch bessere Resultate werden erzielt, wenn man aus der Sodalauge vor dem Zerlegen mit Salzsäure die kleine Menge mitgelösten Harzes mit Kohlensäure ausfällt. Die abgeschiedene Säure wurde in allen Fällen durch Schmelzpunkt, Reaktionen und Elementaranalyse als Benzoësäure identifiziert.

Die saure Lauge wurde, nachdem die Benzoësäure auskristallisiert war, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nach Konzentrierung mit Sulfitlauge ausgeschüttelt, die letztere durch Schütteln mit Äther von der mitaufgenommenen Benzoësäure befreit und mit Schwefelsäure zerlegt. Die sauere Lösung gab an Äther Vanillin ab, das, durch Sublimation gereinigt, durch seine Kristallform und seine Reaktionen identifiziert wurde.[1])

Das beim Übersäuern der alkalischen Laugen in der Hitze sich abscheidende Harz (siehe oben) wurde, nachdem es durch wiederholtes Waschen und Fällen von aller freien Benzoësäure befreit war, nunmehr, da per analogiam ein Harzestergemisch in ihm vermutet wurde, mit Natronlauge verseift und analog wie bei der Sumatrabenzoë beschrieben behandelt. Beim Erkalten der heiß übersäuerten Verseifungsflüssigkeit schieden sich reichlich Kristalle vom Schmelzpunkte 121° aus, die niemals Benzaldehydreaktion gaben und durch Eigenschaften

[1]) Herr Lüdy hat dann durch einen besonderen Versuch festgestellt, daß Vanillin in der Terebinthina communis und veneta fehlt.

und Analyse als Benzoësäure erkannt wurden. Das Harz ist also auch hier ein Resin und Benzoësäure ist der eine Paarling des Esters. Damit ist gleichzeitig erklärt, warum die Ausbeute an Benzoësäure aus der Benzoë sich erheblich steigern läßt, wenn man das Harz mit Alkalien verseift.

Der andere Paarling des Harzesters war auch hier ein Gemisch und ließ sich nach den oben erwähnten Methoden — Trennen mittelst Kalk oder starkem Natron unter Zusatz von etwas Äther — in zwei Harzalkohole scheiden, von denen der eine durch seine Reaktionen, Schmelzpunkt (272°) und Elementaranalyse sich als Benzoresinol (s. oben) erwies, der andere, obwohl er mit Eisenchlorid und Kalipyrochromat sich nur dunkler färbt (mit Eisenchlorid schwarzbraun) und zunächst keinen Niederschlag gibt, als ein neues Resinotannol erkannt wurde, dem wir den Namen Siaresinotannol gaben.

Das Siaresinotannol wurde durch wiederholtes Fällen aus alkalischer Lösung mit Salzsäure oder durch Bleifällung gereinigt. Es löste sich in den gleichen Lösungsmitteln wie Sumaresinotannol und lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 9 Analysen)	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$
C = 70.01	69.9 %
H = 6.91	6.8 %

Die Kaliumbestimmung der getrockneten Kaliumverbindung des Siaresinotannols ergab folgendes Ergebnis:

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3K$
K = 15.5 15.6	15.9 %

Es enthält frisch gefällt wie das Sumaresinotannolkalium 1 Mol. Kristallwasser, hat also die Formel $C_{12}H_{13}O_2(OK) \cdot H_2O$.

Beim Siaresinotannol gelang die Acetylierung (im Rohr mit Essigsäureanhydrid). Das Acetylderivat, das in Alkohol nahezu unlöslich und daher leicht von dem unacetylierten Tannol zu trennen ist, lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3(CH_3CO)$
C = 67.49	67.7 %
H = 6.38	6.4 %

Da ein Monoacetylderivat gebildet wurde, so ist also mindestens ein Hydroxyl im Siaresinotannol enthalten und wir dürfen ihm also die vorläufige Formel $C_{12}H_{13}O_2(OH)$ geben.

Mit conc. Salpetersäure liefert es glatt Pikrinsäure, mit verd. Salpetersäure ein rotbraunes Phlobaphen, analog dem aus Sumaresinotannol erhaltenen.

Aus der Siambenzoë wurden nunmehr, um den stringenten Beweis zu liefern, daß die Hauptmasse des Harzes aus einem Harzestergemische besteht, die Resine in reine Form isoliert. Zu dem Zwecke wurde das in Äther gelöste Harz wiederholt mit Petroläther niedergeschlagen, dann wieder in Äther gelöst und, um die letzten Spuren freier Säure zu entfernen, mehrmals mit 0.1 % Sodalösung, schließlich mit Wasser ausgeschüttelt. Im Äther blieb völlig neutrales Resin gelöst. Man kann sich auch das vorherige Fällen mit Petroläther ersparen und die ätherische Lösung direkt mit Soda ausschütteln. Das Harzestergemisch, das in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln sich löst — nicht in Petroläther — zeigt auch hier wieder die Eigenschaften, geschmolzen in seidenglänzenden Fäden sich ausziehen zu lassen.

Bei der Verseifung des Estergemisches mit Kalilauge wurde eine braune Lauge erhalten, die siedendheiß mit Salzsäure gefällt und heiß filtriert wurde. Aus dem Filtrat kristallisierte beim Erkalten reichlich Benzoësäure[1]) heraus, die umkristallisiert den Schmelzpunkt 121° zeigte, niemals die Benzaldehydreaktion mit Permanganat gab, also gänzlich frei von Zimtsäure war und die auch durch die Elementaranalyse als reine Benzoësäure identifiziert wurde. Die mit Salzsäure erhaltene Abscheidung wurde in der oben bei der Sumatrabenzoë beschriebenen Weise getrennt. Es resultierte einerseits Benzoresinol ($C_{16}H_{28}O_2$) — identisch mit dem aus Sumatrabenzoë erhaltenen (s. oben) — andererseits Siaresinotannol ($C_{12}H_{14}O_3$) — identisch mit dem oben beschriebenen Siaresinotannol. Wir sind also zu dem Schlusse berechtigt, daß das Estergemisch der Benzoë aus Benzoësäure-Resinolester ($C_{16}H_{17}O — O — CO \cdot C_6H_5$) und Benzoësäure-Siaresinotannolester ($C_{12}H_{13}O_2 — O — CO \cdot C_6H_5$) besteht. Eine quantitative Verseifung und Wägung der drei dabei erhaltenen Komponenten ergab, daß in dem Estergemisch enthalten ist:

38.2 % Benzoësäure,
56.7 % Siaresinotannol,
5.1 % Benzoresinol,

d. h. daß der Tannolester bei weitem überwiegt (vgl. auch oben unter Sumatrabenzoë).

Gelegentlich der zahlreichen Verseifungsversuche, die wir mit Siam- und Sumatrabenzoë angestellt, haben wir dann auch feststellen können, daß die Harzester sehr verschieden leicht verseifbar

[1]) Herr Lüdy hat, gestützt auf die von ihm gesammelten Erfahrungen, ein rationelles Verfahren für die Praxis ausgearbeitet, um alle Benzoësäure quantitativ aus der Benzoë abzuscheiden (Arch. d. Pharm. 1893, S. 505).

14*

sind. Die Harzester der Siambenzoë erwiesen sich als leicht, die der Sumatrabenzoë als schwer verseifbar. Letztere werden vollständig erst nach tagelangem Verseifen unter Zuhilfenahme von Wasserdampf zerlegt. Der Schlüsse, die wir hieraus für die Wertbestimmungsmethoden gezogen, habe ich schon weiter oben (S. 46) gedacht.

c) Penangbenzoë.

Wir untersuchten drei Muster, von denen zwei meiner Sammlung entstammten, eins erhielt ich von Dr. von Bose (Gehe & Co.). Wir haben dieselben verseift und auf Benzoësäure bezw. Zimtsäure untersucht und gefunden, daß das aus London stammende zuverlässige Gehesche Muster fast nur Benzoësäure nebst sehr geringen Mengen Zimtsäure enthielt. Von den anderen, übrigens älteren Mustern unbekannter Provenienz enthielt das eine reine Zimtsäure, das andere viel Zimtsäure mit wenig Benzoësäure.

d) Palembangbenzoë.

Wir untersuchten zwei Muster. Das eine stammte von Julius Grossmann in Hamburg, das andere hatte ich aus Indien mitgebracht.

Beide Muster enthielten nur Benzoesäure und keine Spur Zimtsäure.[1])

Demnach reiht sich die Palembangbenzoë der Siambenzoë an und auch die sicher bestimmten Penangsorten des heutigen Handels gehören zum Siam-Typ. Isoliert steht die Sumatrabenzoë.

e) Brasilianische Benzoë.

Angeblich soll auch in Brasilien, bei Bahia, Benzoë aus (wohl eingeführtem) Styrax Benzoïn gewonnen werden.[2]) Ich habe das Produkt nicht gesehen.

---

[1]) Dies stimmt mit einer Beobachtung Saalfelds, Arch. d. Pharm. 1880, S. 280, überein. Lüdy empfielt die Palembangbenzoë, die ganz regelmäßig jetzt in den Preislisten angeboten wird, zur Darstellung der offizinellen Benzoësäure.

[2]) Das Kaisertum Brasilien bei der Pariser Weltausstellung, Rio de Janeiro 1867 (durch Wiesner Rohstoffe).

Die Kulturen von Styrax Benzoïn auf Java haben bisher kein Handelsprodukt geliefert, obwohl sumatranische Harzer von Herrn van Stürler herangezogen wurden.[1])

2. Das Harz von Styrax officinalis.

Das Harz von Styrax officinalis I wurde früher als Storax officinalis oder calamitus in Form dunkler Körner in den Handel gebracht. Er ist aus dem Handel verschwunden.

Anhang.

Balsamo de Guapilla.

Dieser in der mexikanischen Pharmacopoëe sich findende, durch Biegen und Reiben der Blätter zweier Arten der zu den Bromeliaceen gehörenden Gattung Hechtia gewonnene gelblichgrüne, in der Hand erweichende Harzbalsam riecht nach Benzoë und enthält 5.733 % Benzoësäure.

3. Perubalsam.

a) Der durch Schwelen erhaltene Balsam.

Ich habe vor einiger Zeit den Gedanken ausgesprochen,[2]) daß die Stammpflanze des Perubalsams, Toluifera Pereirae (Klotzsch) Baillon,[3]) eine physiologische Varietät der Stammpflanze des Tolubalsams, Toluifera Balsamum L., sei: also als Toluifera Balsamum L. var. phys. Pereirae zu bezeichnen sei. Diese Ansicht erhält durch die nachfolgenden Ausführungen, aus denen hervorgeht, daß der Unterschied zwischen den zwei Balsamen weniger ein qualitativer wie ein quantitativer ist, noch mehr Gewicht. Der Unterschied zwischen beiden Balsamen mag übrigens wohl auch zum Teil auf die verschiedene Gewinnung zurückzuführen sein. Auch habituell gleichen beide Bäume einander sehr. Ich habe sie in Buitenzorg, wo sie

---

[1]) Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen S. 133.

[2]) Flora 1904.

[3]) Abgebildet ist der Baum in meinen Indischen Heil- und Nutzpflanzen Taf. 82 u. 83.

nebeneinander kultiviert werden, nie scharf voneinander unterscheiden können.[1])

Die Gewinnung des Perubalsams in der südamerikanischen Republik San Salvador an der Balsamküste ist neuerdings von Preuß[2]) geschildert worden. Der Baum, der den „Balsamo"-Balsam (so heißt er an Ort und Stelle) liefert, Toluifera Pereira Baill. bevorzugt eine Meereshöhe von 300—700 m, wo er einzeln oder in kleinen Beständen (Balsamalen) vorkommt. Er findet sich besonders bei Cuisnahuat und Comasagua. Hauptstapelplatz ist San Julian. Die Balsamgewinnung beginnt meist schon, wenn der Umfang nur 60 cm bei 1 m Stammhöhe beträgt, also etwa im zehnten Jahre. An dem unteren Ende des Stammes 20—30 cm über dem Erdboden beklopft der Arbeiter mit dem Griffe des Buschmessers oder mit einem runden Steine in einer Ausdehnung von 25 : 15 cm vorsichtig die Rinde und löst die höckerige Korkschicht und die primäre Rinde mit dem Messer oder Fingernagel ab. Aus der freigelegten Stelle tritt nach 5 Tagen in der Regel schon etwas Balsam aus, der durch einen Lappen aufgesaugt wird (Taguazonte-Balsam). Nun wird die Wundstelle mit Fackeln (hachones) „geschwelt", d. h. 4—5 Minuten bis zur tüchtigen Durchwärmung erhitzt. Diese Fackeln bestehen aus einem harzreichen Holze (Chunaliate), das ausdauernd brennt, aber keine zu große Flamme gibt. Nach etwa 8 Tagen tritt nun reichlich Balsam aus. Es wird ein neuer Lappen auf der Wundstelle angeheftet, der sich nach mehreren Tagen vollgesogen hat. Dann wird er durch einen neuen ersetzt. Mehr als drei Lappen voll liefert ein einmaliges Brennen nicht. Dieser Balsam heißt Balsamo de trapo (Lappenbalsam). Nun wird mit einem Messer die gebrannte Stelle an vielen Stellen tief eingeschnitten und zu stark gebrannte Stellen abgekratzt. Nach

---

[1]) Schumann bemerkt in Berg-Schmidts Atlas der offizinellen Pflanzen: „Wenn es auch keine Schwierigkeiten macht, den Peru- und Tolubalsambaum zu unterscheiden nach den typischen Exemplaren . . . so wird es in gewissen Fällen keineswegs leicht sein ein Urteil über getrocknete Exemplare abzugeben. Baillon hat deswegen auch beide Arten vereinigt, indem er Toluifera Pereirae als Varietät der Tolubalsambaumes betrachtet." (Botan. méd. 1884 p. 673 und 676) „Die Verschiedenheit der Balsame spricht sehr stark für die Wahrung der spezifischen Differenz. Sollte sich indes herausstellen, daß das Produkt seine andere Natur nur der Verschiedenheit in der Gewinnung verdankt, so würde der Gedanke an eine Verbindung beider Arten mehr Gewicht erhalten."

Diese „Verschiedenheit der Balsame" ist nun aber (vgl. weiter unten) nicht sehr groß.

[2]) Ueber Perubalsam in Zentralamerika und seine Gewinnung. Ber. d. pharm. Ges. 1900 S. 306.

einigen Tagen tritt neuer Balsam aus, dessen Quantität zum Sättigen von 1—2 Lappen genügt. Das ist der Balsamo de contrapique. Nun wird von neuem mit der Fackel erwärmt. Es erfolgt ein neuer Erguß, der einen oder zwei Lappen füllt. Damit ist die Stelle



Fig. 6.
Balsambaum mit einer Zapfstelle, auf der ein Lappen befestigt ist.
Preuß, phot.

erschöpft. Der Arbeiter kratzt das ganze bearbeitete Rindenstück bis auf das Holz herunter, zerstampft und zermahlt sie zu Pulver und kocht dieses mit Wasser aus. Hierbei scheidet sich der Balsamo de cascara (Rindenbalsam) ab, der durch Abgießen des Wassers und Auspressen rein erhalten wird. Der Rindenbalsam ist dickflüssiger als der Lappenbalsam. Der Handelsbalsam ist ein Gemisch beider.

Sobald die Rinde abgeschabt ist, wird die darunter befindliche Stelle in gleicher Weise in Bearbeitung genommen. Die Lappen werden jetzt jedoch nicht mehr direkt auf die gebrannte Stelle, sondern auf das bloßgelegte Holz unterhalb derselben aufgeheftet, allerdings so, daß die Ränder des Lappens den Rändern der Wundstelle oben und an den Seiten aufliegen (Fig. 6). Der Balsam tritt nun besonders an dem unteren Rande der neu bearbeiteten Rindenpartie hervor und zieht in den dort mit seinem oberen Rande aufliegenden Lappen ein. Die Balsamarbeiter berichten, daß der meiste Balsam zwischen Holz und Rinde hervorkomme. Das stimmt zu der von mir entwickelten Vorstellung (siehe das Kapitel „Harzfluß"), daß er im Neuholz entsteht.[1]) Offenbar erfolgt auch die Hauptbalsamproduktion erst nachdem der erste Rindenstreifen ganz abgelöst ist, d. h. nachdem dem Baume eine große Wunde beigebracht wurde. Die Balsamproduktion vor dieser Prozedur kann meines Erachtens nie sehr erheblich sein.

Die Bearbeitung einer einzelnen Rindenpartie dauert etwa 6 Wochen. Der Arbeiter macht seine Bahn senkrecht am Stamm in die Höhe. Wenn er mit den Armen vom Erdboden aus nicht mehr heranreichen kann, so errichtet er aus schräg gegen den Stamm gerichteten Stangen ein primitives Gerüst, mit Hilfe dessen er bis zu einer Höhe von 6—7 Metern hinaufsteigt.

Angenommen, daß jedesmal eine Fläche von 25 cm Höhe bearbeitet wird und die Bearbeitung 6 Wochen dauert, so ergibt sich für die Ausnutzung eines 5 Meter hohen Stammstückes die Zeit von $2^1/_2$ Jahren, vorausgesetzt, daß das ganze Jahr hindurch angezapft wird. Es beginnt also unten bereits die Überwallung, während oben noch geharzt wird. Hauptproduktionsmonate sind Dezember—April.

Starke Bäume werden an mehreren Stellen geharzt. Bei intensiver Ausnutzung sieht man bisweilen an einem Baume 30 und mehr Lappen. Längere vollständige Ruhepausen gönnt man den Bäumen nur selten.

Bei vollständigem Raubbau wird wohl auch die gesamte Rinde eines Baumes oder große Partien derselben geklopft und gebrannt, abgeschält und ausgekocht.

Hundert Bäume liefern ca. 300 Pfund Balsam. Der jährliche Ertrag eines Baumes beträgt ca. 21—29 Mk.

Die Lappen werden, wenn eine genügende Quantität beisammen ist, ausgekocht und dann mit der Filter-Balsampresse (Prensa de balsamo) ausgepreßt.

[1]) Preuß glaubt, daß sich der Balsam in der Rinde bilde.

Den Perubalsam habe ich mit Herrn Hans Trog studiert.[1]) Er ist bekanntlich außerordentlich oft untersucht worden. Über die früheren Arbeiten von Stoltze, Richter, Fremy, Dumas und Peligot, Plantamour, Kopp, Scharling, Kraut, Strecker, Kachler, Delafontaine, Attfield u. a. habe ich schon weiter oben (S. 128) ausführlich berichtet. Sichergestellt war bez. der Zusammensetzung wenig. Daß er Zimtsäure enthält, war seit Fremy, Dumas und Peligot bekannt, was aber die von Richter isolierten Substanzen: Myriospermin, Myroxylin, Myroxylinsäure, Myriosperminsäure, Myroxoïn, Perubalsamaromin, α- und β-Perubalsamharz sind, ist unbekannt. Reine Körper sind es jedenfalls nicht. Über Fremys „Cinnameïn" existiert eine ganze Literatur (s. oben S. 128). Zwei Ansichten stehen sich gegenüber, die einen erklären es für Zimtsäure-Benzylester, die anderen für Benzoësäure-Benzylester. Ich habe schon oben ausgeführt, daß es nur eine plausible Erklärung dieses Widerspruches gibt. Das ist die, daß der Perubalsam und speziell das Perubalsamöl, das Cinnameïn, eine wechselnde Zusammensetzung besitzt und letzteres bald vorwiegend aus Zimtsäure-Benzylester, bald vorwiegend aus Benzoësäure-Benzylester besteht.[2])

Die gewöhnlich angewendete Methode, das Cinnameïn abzuscheiden, ist die schon von Richter angewendete mittelst starker Ätzlauge. Da dieselbe aber keine sichere Gewähr dafür bietet, daß Zersetzungen von vornherein ausgeschlossen sind, im Gegenteil sogar Verseifung wahrscheinlich macht, griffen wir zu ganz indifferenten Trennungsmitteln: Schwefelkohlenstoff, Äther, Petroläther, 5 % Sodalösung. Der Perubalsam wurde mit dem achtfachen Schwefelkohlenstoff ausgezogen und das dabei zurückbleibende Harz nochmals wiederholt mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Von dem vereinigten Schwefelkohlenstoffauszuge wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Äther aufgenommen — es blieb wieder Harz zurück — und die ätherische Lösung mit 0.5 % Sodalösung solange ausgeschüttelt, bis sie nicht mehr sauer reagierte, also alle freien Säuren entfernt waren. Dann wurde der Äther abgezogen und der Rückstand mit Petroläther aufgenommen — auch hier blieb Harz ungelöst zurück. Verdunstet man die Petrolätherlösung, so erhält man als Rückstand eine nahezu farblose Flüssigkeit. Diese ist das Cinnameïn oder Perubalsamöl. Es ist zu 62—64 % im Perubalsam enthalten.

[1]) Tschirch und Trog, Studien über den Perubalsam und seine Entstehung, Arch. d. Pharm. 1894, S. 70.

[2]) Vgl. auch meine diesbezüglichen Mitteilungen auf der Münchener Naturforscherversammlung 1899 (Ref. in Pharm. Zeitg. 1899, Nr. 77).

Das Cinnameïn wurde, nachdem es mittelst Chlorcalcium getrocknet war, im Kohlensäurestrom sehr sorgfältig und langsam fraktioniert. Das Thermometer stieg bis 298°, ohne daß etwas überdestillierte. Zwischen 298° und 300° ging dann nahezu die ganze Flüssigkeit farblos über und im Kolben blieb eine dickflüssige Masse zurück, die beim Erkalten erstarrte. Wurde die Fraktionierung nicht sehr sorgfältig vorgenommen, so erhielten wir stets, namentlich in den späteren Phasen auch dann, wenn unter vermindertem Drucke destilliert wurde, ein etwas saueres Destillat, und schwache Alkalilösungen extrahierten aus demselben Spuren von Zimtsäure. Die (eventuell refraktionierte und entsäuerte) Fraktion von 298—300°, die bei weitem die Hauptmenge des Cinnameïns bildet, wurde nunmehr mit starkem Kali verseift und die Verseifungsflüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Diese ätherische Lösung ließ, nachdem etwa aufgenommene Alkalisalze durch Schütteln mit Wasser entfernt waren, eine farblose Flüssigkeit zurück, die beim Fraktionieren glatt bei 201—202° (uncorr.) überging, mit Permanganat die Benzaldehydreaktion gab und durch Chromsäure ohne Kohlensäureentwicklung zu Benzoësäure oxydiert wurde. Es war Benzylalkohol. Die vom Äther abgetrennte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure übersättigt und die ausfallende Säure mit Tierkohle entfärbt und umkristallisiert. Die farblosen Kristalle, welche die Permanganatreaktion nicht gaben, schmolzen bei 121°. Es war somit Benzoësäure und Zimtsäure war auch in Spuren nicht vorhanden. Das Cinnameïn des von uns untersuchten Perubalsams bestand also zum weitaus größten Teile aus Benzoësäure-Benzylester. Dieser Benzylester ist neuerdings kristallisiert erhalten worden (Schmp. unter 20°).[1] Der völlig reine, synthetisch dargestellte Ester siedet bei 323—324°.[2] Der von uns isolierte Ester enthielt ebenso wie der Krauts wohl noch Spuren Alkohol, Petroläther, Äther und Wasser, sowie etwas Peruviolester (Thoms),[3] welche wahrscheinlich den Siedepunkt etwas herabdrücken.

Da bei der Fraktionierung unseres Cinnameïns nichts unter 298° überging, so ist freier Benzylalkohol, der in der Literatur oftmals als Bestandteil des Perubalsams angegeben wird, nicht darin vorhanden, wenigstens nicht in dem Muster, welches wir untersuchten.

---

[1]) Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. 20 (1887), S. 647.

[2]) Nach Kraut siedet der Ester bei 303—304° (Lieb. Ann. 152, S. 130), nach Cannizaro bei 345° (Lieb. Ann. 90, S. 254), nach Walder bei 350° (Ber. d. d. chem. Ges. 19, S. 1628).

[3]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 271.

Der bei der Fraktionierung des Cinnameïns im Kolben zurückbleibende teerige Rückstand wurde, da aus ihm eine reine Substanz nicht direkt isolierbar war, der darin vermutete Zimtsäure-Benzylester auch nicht unzersetzt destillierbar ist, mit Kali verseift, um wenigstens die Komponenten zu erhalten. Die Verseifungsflüssigkeit gab an Äther eine kleine Menge einer farblosen Flüssigkeit ab, die durch ihren Siedepunkt (202° uncorr.) und die Bildung von Benzaldehyd beim Erhitzen mit Permanganat als Benzylalkohol erkannt wurde. Da die ganze Menge glatt bei 202° überging, ist Zimtalkohol, der erst bei 250° bez. 253,5—254,5° siedet, ausgeschlossen — es kann also auch kein Styracin im Cinnameïn enthalten sein. (Auch der Winterkälte lange ausgesetztes Cinnameïn schied kein Styracin ab.) Beim Übersättigen der ausgeschüttelten Verseifungsflüssigkeit mit Salzsäure fiel eine geringe Menge einer Säure aus, die, durch Umkristallisieren gereinigt, durch ihren Schmelzpunkt (133°) und die Benzaldehydreaktion als Zimtsäure erkannt wurde. Somit ist in dem Rückstande der Cinnameïndestillation Zimtsäure-Benzylester enthalten.

Da wir wissen,[1]) daß dieser Zimtsäure-Benzylester im Vacuum unzersetzt destilliert und kristallisiert, wurde Cinnameïn bei niedriger Temperatur im Vacuum fraktioniert. Aber auch aus den letzten Fraktionen schied sich nichts Kristallinisches ab. Es war in unserem Cinnameïn offenbar sehr wenig des Esters vorhanden.

Um nun das relative Mengenverhältnis der durch fraktionierte Destillation nicht zu trennenden resp. zu isolierenden beiden Ester zu bestimmen, wurde ein indirekter Weg eingeschlagen. Wir versuchten die Mengenverhältnisse der vorhandenen beiden Säuren, Benzoësäure und Zimtsäure, zu bestimmen. Das Cinnameïn wurde mit mäßig starker wässeriger Kalilauge verseift, der Benzylalkohol mit Äther ausgeschüttelt (er erwies sich wieder gänzlich frei von Zimtalkohol) und aus der Verseifungsflüssigkeit die Säuren abgeschieden. Die letzteren wurden dann durch Einleiten von trockener Salzsäure in die alkoholischen Lösungen esterifiziert, die Äthylester entsäuert, entwässert und fraktioniert. Der größte Teil ($^3/_4$) ging bei 212° über (der Siedepunkt der Benzoësäureäthylesters wird auf 211,2—212,9° angegeben) dann stieg das Thermometer allmählich etwas, erreichte aber den Siedepunkt des Zimtsäureäthylesters nicht, der bei 271° siedet. Erst bei wiederholter Fraktionierung dieses letzten Viertels wurde bei 270° ein Tropfen erhalten, der nach der Verseifung eine Spur einer

[1]) Grimaux, Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 157.

Säure lieferte, die durch die Benzaldehydreaktion sich als Zimtsäure auswies. Die Hauptfraktion lieferte verseift reichlich Benzoësäure vom Schmelzp. 121°. In unserem Cinnameïn prävalierte also die Benzoësäure.

Somit war auch durch diesen Versuch erwiesen, daß in dem von uns untersuchten Perubalsammuster die Hauptsache des Cinnameïns aus Benzoësäure-Benzylester bestand und nur wenig Zimtsäurebenzylester darin vorhanden war. Damit soll nun nicht gesagt sein, daß dies immer der Fall sein muß. Vielmehr dürften frühere Beobachter Balsame in Händen gehabt haben, bei denen sich das Verhältnis umkehrte. Damit würden sich dann alle Differenzen aufklären.[1])

Betrachten wir das Cinnameïn, den wirksamen Bestandteil des Perubalsams, etwas näher.[2])

Das von Stoltze (1827)[3]) im Perubalsam entdeckte „Perubalsamöl", dem Fremy (1839) den Namen Cinnameïn gab, und das Richter (1838) durch starke kalte Kalilauge (1 : 1) und nachherigen Wasserzusatz aus dem Balsam isolierte — eine Methode, die auch Plantamour und Fremy benutzten — wurde zuerst von Plantamour (1838) durch Verseifung in Zimtsäure und ein farbloses Öl zerlegt, dem Fremy den Namen „Peruvin" gab. Fremy fand neben Cinnameïn auch ein Metacinnameïn, aber nicht in allen Balsamen, und meint daher, daß die Zusammensetzung eine wechselnde sein müsse. Plantamour zerlegte dann (1839) das Peruvin in zwei Körper, darunter Zimtsäureäthylester und fand neben Zimtsäure noch eine neue Säure, die er „Kohlenbenzoësäure" nannte. Sie ist offenbar ein Gemisch von Benzoësäure und Zimtsäure. Kopp erklärte (1850) das Cinnameïn für flüssiges Styracin und das Peruvin für Styron, d. h. Zimtalkohol. Scharling destillierte (1849) den Balsam mit Kali und erhielt zwei Öle. Später (1856) schied er das Cinnameïn mit Soda und Wasserdampf ab und verseifte es dann. Er erhielt dabei Zimtsäure und Benzylalkohol, erklärt also das Peruvin für Benzylalkohol. Da aber ein anderer Perubalsam ein Cinnameïn lieferte, das sich ganz anders verhielt, so hielt auch er den Perubalsam für eine ungleichartige Substanz. Kraut stimmte zunächst Scharling bei und erklärte das Cinnameïn für Zimtsäure-Benzylester, später (1869) kam er zu anderen Resultaten. Er schüttelte den Balsam mit Natronlauge und Äther, zog von der ätherischen Lösung den Äther ab und destillierte den Rückstand im Vacuum im Kohlensäurestrome. Er erhielt hierbei Benzylalkohol, Zimtsäure-Benzylester und als Hauptbestandteil Benzoësäure-Benzylester. Auch er erklärt, daß die Balsame, die er früher in Händen gehabt hatte, reicher an

---

[1]) Vgl. oben S. 218 und meine Mitteil. auf d. Münchener Naturforschervers. Über das Cinnameïn (Ref. u. a. in Pharm. Zeitg. 1899, Nr. 77).

[2]) Das Folgende nach dem Vortrag, den ich auf der Naturforscherversammlung in München (1899) gehalten. Der Vorschlag, die Wertbestimmung des Perubalsams auf die quantitative Bestimmung des Cinnameïns und die Ermittelung seiner Verseifungszahl zu gründen, ist zuerst von mir und Trog gemacht worden.

[3]) Die Literaturangaben für diese und die folgenden Angaben finden sich im historischen Teile.

Zimtsäure waren, der Balsam also wechselnde Zusammensetzung hat. Delafontaine (1869) bezeichnet als Bestandteil des Cinnameïns: Zimtsäure-Benzylester und Zimtsäure-Zimtester und auch Kachler (1879) fand vornehmlich Zimtsäure-Benzylester im Cinnameïn und ist sogar der Ansicht, daß die daneben gefundene Benzoësäure durch Oxydation des Benzylalkohols enstanden sei. Ich habe dann (1893) in einer Untersuchung des Perubalsams, die ich mit Trog ausführte, auch dem Cinnameïn meine Aufmerksamkeit zugewendet. Die gewählte Methode ging von dem Grundsatze aus, daß nur durch Anwendung indifferenter Scheidungsmittel ein sicheres Resultat erzielt werden könne. Wir verließen daher die Richtersche und Krautsche Scheidung mit Kali und konnten durch einwurfsfreie Trennung mit Schwefelkohlenstoff, Äther, Petroläther und 0,5 % Sodalösung, sowie sehr vorsichtige Fraktionierung im Kohlensäurestrom zeigen, daß der uns damals vorliegende Balsam ein Cinnameïn enthielt, welches zum weitaus größten Teile aus Benzoësäure-Benzylester und nur zum kleinsten Teile aus Zimtsäure-Benzylester bestand (vgl. oben S. 218). Neuerdings hat nun Thoms (1898 u. 1899)[1]) zwar auch als Hauptbestandteil den Benzoësäureester gefunden, aber doch viel mehr Zimtsäureester als wir. Das Verhältnis der Benzoësäure zur Zimtsäure im Cinnameïnestergemisch war 60 : 40. Thoms, der neben Benzylalkohol einen neuen Alkohol, das Peruviol, im Cinnameïn auffand, griff wieder zur Krautschen Scheidung. Er behandelt den Perubalsam mit verdünnter Natronlauge und schüttelt das Cinnameïn mit Äther aus. Ich halte die Methode nicht für ganz einwurfsfrei, will jedoch die Resultate nicht bemängeln, denn es dürfte in der Tat sicher sein, daß der Perubalsam, wie ja schon frühere Autoren meinten, eine wechselnde Zusammensetzung hat, denn eine Wiederholung der Untersuchungen mit dem gleichen Material, das wir früher anwendeten, hat mich zu dem Resultate geführt, daß in der Tat jener Balsam, den Trog und ich untersuchten, ein Cinnameïn enthielt, das vorwiegend aus Benzoësäure-Benzylester und nur zum allerkleinsten Teile aus dem Zimtsäureester besteht, also ein von den Thomsschen Balsamen abweichendes Verhalten zeigt.

Extrahiert man den Perubalsam mit Schwefelkohlenstoff, so bleibt die Hauptmenge des Harzes ungelöst. Die Lösung, die etwas Harz noch enthält, wird vom Schwefelkohlenstoff befreit und der Rückstand mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit 0,5 % Sodalösung ausgeschüttelt, bis alle freie Säure gebunden und der Äther dann abgezogen. Der Rückstand wird mit Petroläther aufgenommen. Nach Verjagen desselben bleibt das Perubalsamöl fast farblos zurück. Es wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und im Kohlensäurestrom unter vermindertem Drucke langsam und vorsichtig fraktioniert. Nahezu alles ging zwischen 298 und 302° über. Nur ein kleiner Rest blieb im Kolben zurück, der bei der Verseifung Zimtsäure (Schmelzpunkt 133°) und Benzylalkohol (Siedep. 202°) lieferte. Die schließlich bei der Refraktionierung bei 300° übergehende Hauptmenge gab mit wässeriger Kalilauge verseift glatt Benzoësäure (Schmelzp. 121°) und Benzylalkohol (Siedepunkt 201 bis 202°) und keine Spur Zimtsäure.

Verseift man das reine farblose Cinnameïn, ohne es zu fraktionieren, mit verdünntem, wässerigem Kali, schüttelt die Verseifungsflüssigkeit mit Äther aus, so tritt an diesen Benzylalkohol (neben Peruviol) und die Verseifungslauge liefert mit Salzsäure übersättigt ein Gemisch von viel Benzoësäure mit sehr wenig Zimtsäure. Esterifiziert man dieses Säuregemisch in alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas, so erhält man glatt die Äthylester. Nach Abziehen des Alkohols geht nahezu alles

[1]) Ber. d. pharm. Ges. 1898, S. 264 und Arch. Ph. 1899, S. 271.

bei 212° über, die Fraktion ist völlig frei von Zimtsäure, liefert verseift Äthylalkohol und Benzoësäure, besteht also aus Benzoësäureäthylester und nur ein sehr kleiner Rest destilliert bei 270°, derselbe erwies sich als Zimtsäureäthylester.

Daraus geht hervor, daß der von uns untersuchte Perubalsam ein Cinnameïn enthielt, das ärmer an Zimtsäure-Benzylester war, als die Thomsschen Balsame, daß also (da eine absichtliche Verfälschung des Balsams mit Benzoësäure-Benzylester als ausgeschlossen betrachtet werden darf) der Perubalsam keine gleichmäßige Beschaffenheit besitzt, was bei der Art seiner Gewinnung ja gar nicht zu verwundern ist.

Thoms fand:

bei	spec. Gew.	Prozente Cinnameïn	Prozente Zimtsäure im Cinnameïn	Esterzahl des Cinnameïns	Prozente Harz
Handelsbalsam (von Brückner Lampe) . .	1.139	60.84—61.30	c. 40	239.8—240.9	19.76—20.28
Versandfertiger Balsam, von Preuß aus San Julian (San Salvador) mitgebracht	1.1404	64.67—64.96	34	260.6	18.09—18.23
„Lappenbalsam“ von Preuß mitgebracht	1.1408	65.41—66.01	52	260.1—260.6	16.84—17·61
„Rindenbalsam“ von Preuß mitgebracht	1.1612	50.80—51.71	39	249.8—250.5	28.39—29.11
Durch Extraktion der von Preuß mitgebrachten balsamdurchtränkten Rinde mit Aether hergestellter Balsam . . .	—	37.14—37.68	—	—	25.87—27.55
Echter Balsam von San Salvador	1.139	60.22—61.30	—	239.8—240.9	19.76—20.28
Balsam aus d. Jahre 1854	—	64.4—64.6	—	241.5—242.3	18.0—18.8
Balsam aus d. Jahre 1862	—	62.7	—	245.5	13

Thoms[1]) isolierte aus den höher siedenden Anteilen des Alkoholgemisches des Cinnameïns (nachdem der Benzylalkohol durch fraktionierte Destillation abgetrennt war), einen neuen rechtsdrehenden honig- bezw. narzissenartig riechenden Alkohol, den er Peruviol nannte (vielleicht identisch mit Delafontaines Styron.) Spez. Gew. 0.886. Die Analyse ergab:

	Gefunden				Berechnet für $C_{13}H_{22}O$
C =	80.10	79.94	80.23	80.44	80.41%
H =	11.69	11.34	11.37	11.33	11.34%

[1]) Ueber das Cinnameïn. Arch d. Pharm. 1899, S. 271.

Er erhielt aus dem Peruviol einen hyazinthartig riechenden Cinnamylester, fand, daß 4 Bromatome gebunden werden und daß bei der Oxydation Propionsäure und Essigsäure entsteht.

Außer Benzoësäure und Zimtsäure erhielt Thoms auch noch eine Säure vom Schmelzp. 79—80°, die mit Dihydrozimtsäure identisch zu sein scheint (?); der Wasserstoff stimmt aber nicht.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_8O_2$
C = 67.75	67.74 %
H = 5,76	6.45 %

Iso- und Allo-Zimtsäure konnte nicht aufgefunden werden.

Der Geruch des Perubalsams und Cinnameïns scheint z. T. wenigstens durch das von Thoms isolierte Peruviol ($C_{13}H_{12}O$) resp. einen Ester desselben bedingt zu sein.

Kehren wir nun zu unserer Untersuchung zurück.

Das mit Schwefelkohlenstoff erschöpfte, also von Cinnameïn und Säure befreite Harz wurde nun in Alkohol gelöst. Es löste sich alles bis auf einen geringen, in Natronlauge löslichen Teerrückstand, der offenbar dem Schwelungsprozesse bei Produktion des Balsams seine Entstehung verdankt. Der Alkohol wurde dann abgezogen, das zurückbleibende Harz in 2% Natronlauge gelöst und ans dieser Lösung mittels Kohlensäure abgeschieden. So gewonnen, bildet es ein hellbraunes Pulver, das sich in Alkohol, Alkalien, Eisessig, Chloroform, Aceton löst und geschmolzen (es schmilzt in heißem Wasser bei 70—80°) sich in die bekannten (s. oben S. 206) glänzenden Fäden ausziehen läßt. Diese Eigenschaft, wie die Tatsache, daß es mit Wasser anhaltend gekocht Kriställchen einer aromatischen Säure abschied, deuteten darauf, daß auch hier ein aromatischer Harzester vorlag.

Wir haben uns dann, um diesen Ester weiter zu untersuchen, auf eine etwas andere Weise, die schneller zum Ziele führt, eine größere Menge dieses Harzesters dargestellt.

Perubalsam wurde in Äther gelöst (es blieb wieder etwa 4% des oben erwähnten Schwelungsteers zurück) und die ätherische Lösung mit 2% Natronlauge ausgeschüttelt: das Cinnameïn bleibt im Äther, das Harz löst sich in der Natronlauge. Übersättigt man die alkalische Lösung, so fällt das Harz nebst den im Perubalsam vorkommenden freien Säuren aus. Das Harz wurde nun solange mit warmem Wasser gewaschen, bis das letztere nicht mehr sauer reagierte, also die freien Säuren entfernt waren. Dann wurde das Harz in

Natronlauge gelöst und verseift. Alle zwei Tage wurde die Verseifungsflüssigkeit heiß mit Salzsäure gefällt und die Abscheidung heiß abfiltriert. Dabei schieden sich von Tag zu Tag geringer werdende Mengen einer kristallinischen Säure ab, die vereinigt, mit Tierkohle gereinigt und aus Wasser umkristallisiert wurden. Sie gaben die Permanganat-Benzaldehydreaktion, schmolzen bei 133° und gaben analysiert auf Zimtsäure stimmende Zahlen.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 72.6	72.97%
H = 5.5	5.41%

Aus den Mutterlaugen konnte dann noch eine sehr geringe Menge einer zweiten Säure isoliert werden, die, durch Sublimation gereinigt, die Benzaldehydreaktion nicht gab, bei 121° schmolz und Analysenzahlen lieferte, die auf Benzoësäure stimmten:

Gefunden	Berechnet auf $C_7H_6O_2$
C = 68.9	68.85%
H = 4.7	4.9 %

Ob diese kleine Menge Benzoësäure wirklich esterbildend in dem Resin des Balsams auftritt oder erst bei der anhaltenden Behandlung des Cinnamates mit Alkalien und Wasserdampf aus der Zimtsäure sich bildet, bleibt noch zu untersuchen.[1])

Erst nach zwei Wochen war die Verseifung beendet: das Peruresin gehört also zu den schwer verseifbaren Harzestern. Das Harz ballte in heißem Wasser nicht mehr zusammen, ließ sich nicht mehr in Fäden ausziehen und fiel nicht mehr schmierig, sondern pulverig aus, gab auch nicht mehr die Benzaldehydreaktion. Die Verseifungsdauer wurde durch Einleiten von Wasserdampf in die alkalische Lösung wesentlich abgekürzt, so daß später nur diese Methode zur Darstellung der Spaltungsprodukte benutzt wurde.

Der mittels Salzsäure aus der Verseifungsflüssigkeit abgeschiedene Körper konnte nun event. — wie bei der Benzoë — aus mehreren Harzalkoholen bestehen. Verfährt man nach den von Lüdy und mir bei der Benzoë angewendeten Methoden — Lösen in Alkohol und Hinzufügen von konz. Kalilauge oder Trennen der Kalksalze — so läßt sich leicht feststellen, daß der Harzalkohol keinen dem Benzoresinol ähnlichen Körper enthält, sondern nur ein sich wie eine einheitliche Substanz verhaltendes Resinotannol: es wird mit alkohol. Kalilauge als eine an der Luft sich schwärzende Kaliverbindung gefällt,

[1]) Ein vorläufiger Versuch zeigte, daß auch bei anhaltendem Destillieren einer alkalischen Cinnamatlösung mit Wasserdampf keine Benzoësäure entsteht.

ist neutral, gibt mit Eisenchlorid rotbraune Fällung, mit Kalibichromat einen braungelben Niederschlag, mit konz. Salzsäure färbt es sich glänzend schwarz. Der Niederschlag, den Bleiessig erzeugt, ist schmutzig-weiß.

Zur Reindarstellung des Resinotannols, dem wir den Namen Peruresinotannol gaben, wurde die Bleifällung benutzt und der Bleiniederschlag mit H_2S zerlegt. Das in Freiheit gesetzte Tannol wurde in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt und die letztere Prozedur so oft wiederholt bis das Tannol aschefrei erhalten wurde. Es bildet ein hellbraunes, geruchloses Pulver, das auch in siedendem Wasser nicht zusammenschmilzt, in Alkalien und Alkalicarbonaten sich in allen Verhältnissen löst und auch in Alkohol, Aceton und Eisessig löslich ist. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit tief rotbrauner Farbe, auch in Cinnameïn ist es mit brauner Farbe löslich. Mit Hydroxylamin bildet es kein Oxim, nimmt Brom auf und wird durch konz. HNO_3 in Pikrinsäure (und Oxalsäure) übergeführt. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 6 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_5$
C = 68.45	68.35%
H = 6.28	6.33%

Man kann also für dasselbe die Formel $C_{18}H_{20}O_5$ aufstellen.

Die durch starkes Kali aus der alkoholischen Peruresinotannollösung abgeschiedene Kaliumverbindung ergab folgende Analysenzahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_5K$
K = 11.8 11.3 10.8	11.03%

Wasser enthält die Kaliumverbindung nicht. Sie entspricht also der Formel $C_{18}H_{19}O_5K$.

Mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 150° acetyliert liefert das Peruresinotannol eine Monoacetylverbindung, die mit den Acetylderivaten der anderen Resinotannole die Eigenschaft teilt, in Alkohol unlöslich zu sein und die Gerbstoffreaktion mit Eisensalzen nicht mehr zu geben. Die Gerbstoffnatur ist also bei den Acetylderivaten ebenso maskiert wie bei den Benzoyl- und Cinnamylestern, den natürlichen Resinen. Das Acetylperuresinotannol löst sich in Chloroform, Aceton und Eisessig leicht auf. Verseift liefert es Essigsäure und Peruresinotannol.

Es gab folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_5$ (CH_3CO)
C = 67.19	67.03 %
H = 6.03	6.15 %

Es liegt also eine Monoacetylverbindung vor.

In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid benzoyliert liefert es eine Monobenzoylverbindung $C_{18}H_{19}O_5(C_6H_5CO)$ von ähnlichen Eigenschaften wie die Acetylverbindung. Dieselbe spaltete sich bei der Verseifung in Benzoësäure (Schmelzp. 121°) und Peruresinotannol und lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_5$ (C_6H_5CO)
C = 71.57	71.43 %
H = 5.50	5.71 %

Das Peruresinotannol liefert auch ein Cinnamylderivat.

Auf Grund der eben erwähnten Versuche kann man also das Peruresinotannol als einen Harzalkohol betrachten, der die Formel $C_{18}H_{19}O_4OH$ besitzt. Das Harz des Perubalsams besteht demnach, da es sich bei der Verseifung in Zimtsäure (neben wenig Benzoësäure) und Peruresinotannol zerlegen läßt, vorwiegend aus dem Zimtsäure-Peruresinotannolester: $C_{18}H_{19}O_4O-CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$.

Durch Ausschütteln des Perubalsams mit verdünnter Natronlauge, Abscheiden des Harzes aus dieser Lauge mit Salzsäure, Auskristallisierenlassen der Säuren und Ausschütteln mit Äther wurde an letzteren ein Körper abgegeben, der in Bisulfitlösung übertrat und durch Sublimation gereinigt sich durch Schmelzpunkt und Reaktionen als Vanillin[1]) erwies. Perubalsam enthält aber nur ca. 0,05 % davon.

Auch der Frage, welche freien Säuren das Cinnameïn und den Harzester begleiten, sind wir näher getreten. Um sie zu isolieren, wurde Perubalsam so lange mit Wasser von 40° geschüttelt, als das abfließende Wasser noch sauere Reaktion zeigte. Sämtliche Auszüge wurden vereinigt, neutralisiert, auf ein geringes Volumen eingedampft und dann durch Salzsäure zerlegt. Die sich kristallinisch abscheidende Säure erwies sich nach Schmelzpunkt (133°), Reaktionen und Analyse als Zimtsäure. Auch aus den Mutterlaugen konnte niemals Benzoësäure erhalten werden. Auch die letzten Kristallisationen schmolzen bei 133°.

[1]) Dasselbe war schon von E. Schmidt und Denner im Perubalsam gefunden worden (Über das Vorkommen von Vanillin in der Asa foetida, Sumatrabenzoë, Perubalsam und Tolubalsam, Verhandl. der Naturforscher-Versammlung in Straßburg 1885 und Pharm. Zeitg. 1885, S. 852).

Bei der Untersuchung der nach Cumarin riechenden Rinde der unverletzten Stämme von Myroxylon Pereirae Kl.,[1]) die keinerlei schizogene Sekretbehälter mehr besitzt — die primäre, Sekretbehälter führende, Rinde ist schon meist bei 6 mm dicken Zweigen abgeworfen — wurde nur auf die Frage Rücksicht genommen, ob sich die Bestandteile des Balsams bereits in der unverletzten Rinde finden. Die Rinde wurde mit Äther erschöpft, der Äther abgezogen und der Rückstand mit heißem Wasser behandelt: es löste sich nichts, also ist weder freie Zimtsäure noch Benzoësäure vorhanden. Auch gab der Rückstand mit Permanganat erhitzt nicht die Benzaldehydreaktion weder direkt noch nach vorheriger Verseifung behufs Zerlegung event. vorhandener Ester. Er enthält also auch kein Zimtsäureresin. Siedender Alkohol zog etwas sogen. Wachs (vom Schmelzpunkte 70°) aus, das übrigens auch in Spuren im Balsam vorkommt. Wurde der Ätherauszug mit Natronlauge geschüttelt, so nahm die letztere braune Farbe an, lieferte aber, mit Salzsäure übersättigt, keine Zimtsäure, auch nicht nach vorheriger Verseifung, und keinen Körper von Tannolreaktion, ein Verhalten, das beweist, daß kein Zimtsäure-Resinotannolester vorhanden ist.

Keiner der Bestandteile des Balsams war also in der unverletzten Rinde nachzuweisen. Der Balsam entsteht demnach erst als Reaktion auf den Verwundungsreiz.

Aus dem alkoholischen Auszuge konnte ein eisengrünender Gerbstoff, ein Phlobaphen und Phloroglucin neben einem gegen Verseifung indifferenten harzartigen Körper isoliert werden.

Peckolt[2]) teilt folgende Analyse mit. In 1000 gr.:

Äther. Öl	0.90	Wachsartige Substanz	5.53
Myroxylin	4.66	Eiweißartige Substanz	12.12
Balsamisch. Extraktivstoff	20.0	Harz	151.97
Bitterer Extraktivstoff	10.29	Zimtsäure	9.77
Geruch- und geschmackl. Extraktivstoff	1.84	Benzoësäure	Spuren
		Gerbsäure	5.94
Satzmehlartige Substanz	43.52	Pektin, Dextrin, Salze	26.04
Glukose	16.12	Faser, Feuchtigkeit etc.	691.30

Im Harze fand er: wohlriechende α-Harzsäure, geruchlose β-Harzsäure, balsamische γ-Harzsäure, zimtartig riechende δ-Harzsäure, wohlriechendes

[1]) Ich verdanke das Material wie so vieles andere dem botanischen Garten in Buitenzorg (Java).

[2]) Zeitschr. d. Oesterr. Apothekerver. 1879, S. 151.

Weichharz, geruchloses Harz. Doch ist zu bemerken, daß die Substanzen nur durch Reaktionen identifiziert und nicht analysiert wurden. Besonders das Vorhandensein der Zimtsäure erscheint mir zweifelhaft. Peckolt sagt nur, er habe sie erhalten, aber nicht wie sie identifiziert wurde. (Vgl. auch das folgende Kapitel.)

b) Freiwillig aus der Rinde des Perubalsambaums austretender Balsam.

Ich verdanke ein Muster dieses „Balsamum naturale" Herrn Peckolt in Rio. Ich habe dasselbe mit Herrn Germann untersucht. Attfield,[1]) der ein ähnliches Produkt in Händen gehabt zu haben scheint, erhielt dasselbe von Hanbury. Es war von Dorat in Sonsonate gesammelt, nicht aromatisch und freiwillig aus der Rinde ausgetreten. Es trug den Charakter eines Gummiharzes mit ca. 17 % Gummi und ca. 77.5 % Harz und war frei von Zimtsäure. Das Harz war sauer. Wir konnten in dem von Peckolt gesandten Balsam weder Benzoësäure noch Zimtsäure nachweisen. Derselbe weicht also von dem Perubalsam sehr erheblich ab. Wohl aber konnten wir daraus durch Lösen des Balsams in Ather, Ausschütteln mit 2 % NaOH und Verdunsten des Athers Kristalle erhalten, die aus Äther mehrmals umkristallisiert bei 159° schmolzen. Diese Kristalle sind offenbar identisch mit jenen, die Peckolt aus Rinde und Harz des Perubalsambaumes durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff erhielt und Myroxylin getauft hat. (Analysiert hat Peckolt den Körper nicht.) Denn als wir eine Probe des uns gütigst von Herrn Peckolt gesandten Myroxylins aus Äther umkristallisierten, erhielten wir ebenfalls Nadeln vom Schmelzpunkte 159°. Wir haben das Myroxylin analysiert.

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{38}H_{34}O_{10}$
C = 70.25	70.15 %
H = 5.38	5.23 %

Es stimmt also mit keiner der von uns aus Perubalsam oder Sonsonatebalsam (s. unten) isolierten Substanzen überein und scheint auch der Buitenzorger Perubalsambaumrinde (s. oben) zu fehlen.

[1]) Note on gum-resin of the Balsam of Peru tree, Pharm. Journ. Transact. (2) 5 (1863), p. 248, auch Jahresber. d. Pharm. 1863, S. 61.

c) Resina de casca (und da serradura) de „Oleo vermelho".

Diese Harze, die von dem brasilianischen Baume „Oleo vermelho", der identisch mit dem Perubalsambaum sein soll, stammen, beschreibt Peckolt.[1])

Er erwähnt bei der Resina de casca 1.077 % Benzoësäure, bei der andern 0,11 Myroxylin.

d) Weißer Perubalsam.

Woher der weiße Perubalsam, der jetzt nicht mehr im Handel sich befindet, stammt, ist sicher nicht bekannt. Die Mehrzahl der Autoren (Bentley u. Trimen, Pereira, Wazsewicz, Peckolt) bringen ihn mit den Früchten in Beziehung. Ein aus denselben gewonnener Balsam heißt an der Balsamküste „Balsamito".[2]) Es sind daher zunächst die Früchte von Myroxylon Pereirae von mir in Gemeinschaft mit Herrn Germann untersucht worden.[3]) Dieselben wurden früher schon von Leroy und Rother studiert. Peckolt[4]) fand darin „wohlriechenden farblosen Balsam (16.8 %), wohlriechendes Weichharz (6.16 %), geruchlose Harzsäure (1 %)".

In der Fruchtschale von Myroxylon finden sich große Sekretbehälter. An der Hand von sicher bestimmtem Alkoholmaterial, in dem ziemlich alle Entwicklungsstadien der Früchte vorhanden waren, konnte ich die Genese der im ausgebildeten Stadium außerordentlich großen Balsambehälter studieren. Schon im jugendlichsten Stadium, wo die Flügelfrüchte kaum 2—3 mm groß sind, finden sich auf dem durch die untere verdickte Partie der Frucht geführten Querschnitt

---

[1]) Katalog d. pharmakognost. etc. Sammlung z. Nat. Ausstellung in Rio de Janeiro 1866. Wien 1868. Peckolt hat auch aus Holz und Rinde einen „Balsamo" dargestellt.

[2]) Balsamito heißt aber auch eine aus der von den Flügeln befreiten Früchten von Myrospermum pubescens mittelst Rum bereitete Tinktur (Essencia tinturado del Balsam Virgen), die in ganz Zentralamerika großes Ansehn genießt.

[3]) Tschirch und Germann, Ueber die Früchte von Myroxylon Pereirae und den weißen Perubalsam, Arch. d. Pharm. 1896, Heft 9. Einzelheiten der Untersuchung finden sich in der Dissertation Germanns, Pharmakogn. Studien über die Früchte von Myroxylon Pereirae, Dissert. Bern 1897.

[4]) Zeitschr. d. Oesterr. Apothekerver. 1879, S. 53.

rings um die Samenhöhlung herum 2—3 Reihen von parallel verlaufenden, rundlichen, schizogenen Harzbehältern. Von diesen stehen weder die der gleichen Reihe angehörenden Behälter unter sich in Kommunikation, noch findet Kommunikation zwischen den Behältern der verschiedenen Reihen statt. Allein sehr bald, wenn die Frucht etwas mehr entwickelt ist, beginnen die der gleichen Reihe angehörigen Behälter hie und da zu kommunizieren und in einem weiteren Stadium wird dies zur Regel. Nie habe ich jedoch eine Querkommunikation zwischen den Behältern der verschiedenen Reihen konstatieren können; diese bleiben vielmehr bis ins letzte Stadium getrennt. Die Entstehung der großen, zentralen, dem Endocarp anliegenden Harzräume ist so zu erklären, daß die schizogenen Gänge sich offenbar infolge des in ihnen reichlich gebildeten Sekretes stark erweitern und das umliegende Parenchym zusammendrücken. In der Tat findet man auch in der Umgebung der Gänge stark obliterierte Gewebsstreifen. Die Verhältnisse liegen also hier so wie bei der Weißtanne und Balsamtanne; bei den enorm großen Blasen, die zu beiden Seiten der Samenhöhle liegen, findet, wie ich durch Untersuchungen mit Frl. Winnicki feststellen konnte, nicht nur eine lokale blasige Erweiterung, sondern auch Auflösung der trennenden Gewebe statt. Alle der Samenhöhle benachbarten Kanäle fließen schließlich zu einem großen Behälter zusammen.

Die intensiv nach Cumarin riechenden Samen sind mit einem kristallinischen Überzuge versehen, dessen Kristalle abgekratzt und mit warmem Alkohol abgespült, aus Alkohol und Wasser umkristallisiert, bei 67° schmolzen, intensiv nach Cumarin rochen und alle Reaktionen des Cumarins gaben, z. B. mit Kali verschmolzen Salicylsäure lieferten. Auch die Elementaranalyse stimmte auf Cumarin[1]).

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_9H_6O_2$
C = 73.95	73.97 %
H = 4.13	4.20 %

Das Fett der Samen besteht aus den Glyzerinestern der Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Die letztere wurde als Bleisalz (mit Äther) abgetrennt, die beiden anderen Säuren durch fraktionierte Fällung mit Baryumacetat geschieden.

Die von den Samen befreiten Hülsen wurden mit Alkohol extrahiert. Die heiße Lösung läßt beim Erkalten einen rötlich-weißen

[1]) Cumarin wird auch von Leroy (Journ. d. pharm. et chim. (3) 11, p. 37) und Rother (Pharm. Journ. Transact. 1884/85, p. 244) als Bestandteil der Samen angegeben. Analysen liegen aber nicht vor.

Körper ausfallen, der bei 75° schmilzt und in heißem Alkohol sowie in Chloroform sich löst, überhaupt den Charakter eines Wachses besitzt. Diesem Myroxocerin kann man gemäß der Elementaranalyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{12}H_{20}O$
C = 70.94	80.00%
H = 11.25	11.11%

die Formel $C_{12}H_{20}O$ geben.

An dieser Stelle hätte man auch das Myroxocarpin $C_{48}H_{35}O_6$, das Stenhouse[1]) aus einem weißen Perubalsam isolierte, finden müssen — es scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten sehr leicht kristallinisch ab —. Es wurde aber kein Myroxocarpin erhalten. Doch sei an dieser Stelle erwähnt, daß Flückiger[2]) einen kristallisierenden Körper auch aus den Hülsen erhielt, indem er die Harzräume mit Alkohol auszog. Er hielt diesen Körper für Myroxocarpin, hat ihn aber nicht identifiziert. Woran die Differenz liegt, weiß ich nicht. Flückigers Hülsen und der von Stenhouse untersuchte Balsam stammten aus Mittelamerika, den Balsam hatte Pereira gesammelt. Die von uns untersuchten Früchte stammten aus dem Culturtuin bei Buitenzorg in Java,[3]) wo die Pflanze kultiviert wird. Vielleicht ist das Myroxocarpin nicht oder nicht immer in größeren Mengen vorhanden, vielleicht hindern bisweilen andere Körper seine Kristallisation, vielleicht verbirgt sich aber das Myroxocarpin, das Stenhouse durch Ausziehen des Balsams mit heißem Alkohol erhielt, unter einer der weiter unten zu besprechenden, aus den Hülsen isolierten Substanzen. Stenhouse beschreibt das Myroxocarpin als eine in geschmack- und geruchlosen Prismen kristallisierende, in Alkohol und Äther leicht lösliche Substanz, deren Lösungen neutral reagieren. Es schmilzt bei 115°, vereinigt sich nicht mit Säuren oder Alkalien, ist überhaupt höchst indifferent. Darnach würde es den Charakter eines Resens besitzen, wie wir deren zwei aus den Früchten isoliert haben (s. unten). Am meisten nähern sich die Analysenresultate dem Myroxoresen:

Myroxoresen (nach unseren Analysen)		Myroxocarpin (nach Stenhouses Analyse)	
76.60	76.38	77.02	77.18%
9.40	9.47	9.46	9.55%

Mit dem Myroxoresen hat es auch viele Eigenschaften gemein.

---

[1]) On Myroxocarpine, Pharm. Journ. Transact. (1) 10 (1850), p. 290.

[2]) Pharmakognosie (3), S. 145.

[3]) Chemische Differenzen zwischen wildwachsenden und kultivierten Pflanzen sind vielfach beobachtet.

Durch Ausziehen des Rückstandes der Alkoholextraktion mit Wasser und nachheriges Ausschütteln dieses wässerigen Auszuges mit Äther wurde weder Cumarin, noch Benzoësäure oder Zimtsäure erhalten. Auch das von Peckolt[1]) aus dem alkoholischen Auszuge von Holz und Rinde von Myroxylon peruiferum isolierte Myroxylin[2]) konnte nicht erhalten werden. Die an dieser Stelle beobachteten Nadeln waren Calciumoxalat. Ebenso fehlte Vanillin oder ein anderer Aldehyd.

Der durch Ausziehen des Rückstandes der Alkoholextraktion mit Wasser erhaltene wässerige Auszug enthielt Glukose und einen eisengrünenden Gerbstoff. Dieser Gerbstoff geht an der Luft in ein Phlobaphen über, das sich in konz. H_2SO_4 mit prachtvoll karminroter Farbe löst. Das in Alkohol nicht lösliche Harz wurde durch Kalilauge in einen kalilöslichen und einen kaliunlöslichen Teil zerlegt. Das in 1 % Kalilauge gelöste Harz schied sich auf Zusatz von stark konzentrierter 50 % Kalilauge fast vollständig wieder ab. Diesem in konz. KOH unlöslichen Harze konnte durch siedenden Petroläther ein harzartiger brauner und ein kristallisierbarer farbloser Bestandteil entzogen werden. Der letztere scheidet sich beim Erkalten des Petrolätherauszuges kristallinisch an den Wänden ab, wurde aus Alkohol umkristallisiert und so in 144° schmelzenden neutralen Blättchen erhalten, die sich in Aceton, Chloroform, Alkohol und Eisessig lösen. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresziert so stark grün, wie eine Fluoreszeinlösung. Der Körper wurde daher Myroxofluorin genannt. Die Elementaranalyse stimmt auf die Formel $C_{42}H_{64}O_{10}$:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{42}H_{64}O_{10}$
C = 69.13	69.23 %
H = 8.99	8.79 %

Das durch konz. KOH abgeschiedene Harz war frei von Zimtsäure und Benzoësäure, ist nicht verseifbar, ist kein Resinotannol, läßt sich jedoch acetylieren, trägt also Alkoholcharakter, darf demnach als ein Resinol angesprochen werden. Es wurde Myroxol genannt. Es besitzt die Formel $C_{46}H_{68}O_{10}$:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{46}H_{68}O_{10}$
C = 70.73	70.77 %
H = 8.80	8.71 %

[1]) Zeitschr. d. Oesterr. Apothekerver. 1879, S. 146.

[2]) Der Name Myroxylin ist schon früher von Richter (Journ. pr. Chem. (1) 13, S. 167) für einen aus dem Perubalsam erhaltenen blumenkohlartig krystallisirenden Körper benutzt worden.

Der in verdünnten Alkalien unlösliche Anteil des alkoholischen Auszuges löst sich auch in konzentrierten nicht, ja ist selbst gegen schmelzendes Kali resistent. Der Körper besitzt den Charakter eines Resens, ist nicht acetylierbar und bildet mit Salpetersäure behandelt Pikrinsäure. Die einfachste Formel dieses Myroxoresens ist $C_7H_{10}O$:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_7H_{10}O$
C = 76.49	76.36 %
H = 9.43	9.09 %

Es dürfte identisch oder nahe verwandt mit Stenhouses Myroxocarpin sein (s. oben). Behandelt man nämlich einige Fragmente mit konz. H_2SO_4, so färben sie sich braunrot, und von den Splittern fließen rote Streifen ab. Die Lösung fluoresziert blau.

Wurden nunmehr die mit Alkohol erschöpften Früchte mit Äther ausgezogen, so blieb nach Abziehen des Äthers ein fast farbloses Harz zurück, das an Aceton nur einen kleinen Teil abgab, das der Hauptmasse (95 %) nach sich nur in Äther, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löste und das, in Alkalien unlöslich, ebenfalls zu den Resenen zu rechnen ist. Dies Myroxin besitzt folgende Zusammensetzung:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{23}H_{36}O$
C = 84.11	84.14 %
H = 11.09	10.97 %

Seine gelbrote Lösung in H_2SO_4 gibt ein charakteristisches Absorptionsband zwischen $\lambda = 0.600$ und $\lambda = 0.550$. Sie fluoresziert nicht.

An Petroläther gaben die mit Alkohol und Äther extrahierten Früchte nichts ab.

Von Balsamen, die als weißer Perubalsam bezeichnet waren, standen uns drei Proben zur Verfügung. Die erste Probe war eine kleine Menge des Pereiraschen Balsams, aus dem Stenhouse das Myroxocarpin erhalten hatte, bezeichnet als „Sonsonate White balsam. From Dr. Pereira 1850“ aus Flückigers Privatsammlung.

Dieser Balsam ist weich, an der Oberfläche erhärtet, innen weiß, außen gelb. Er riecht stark nach Cumarin. Kalter Alkohol extrahiert aus ihm ein Harz, aus dessen Lösung nach einiger Zeit ein Körper auskristallisiert. Die Kristalle bilden, wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, farblose Blättchen. Sie schmelzen bei 114.5°. Sie sind offenbar mit dem Myroxocarpin identisch. Konz. H_2SO_4 färbt sie braunrot und von den Kristallfragmenten fließen blaurote Streifen ab. Die Lösung fluoresziert blau. Bei der Liebermannschen Reaktion

färben sie sich schön rot, dann rotgelb, bei der Salkowski-Hesseschen Reaktion bleibt das Chloroform farblos und die Schwefelsäure wird gelb und zeigt starke blaue Fluoreszenz.

Begleitet werden die Kristalle von einem gelben amorphen Harz, das lackartig eintrocknet. Außerdem findet sich im Balsam noch ein farbloses Harz, das in die späteren Alkohol- und Alkohol-Ätherauszüge geht.

Leider reichte die kleine, mir zur Verfügung stehende Menge des Balsams nicht zu weiterem Studium hin.

Immerhin konnten wir[1]) den kristallisierenden Körper in einer für eine Analyse genügenden Menge aus dem Balsam isolieren. Der Balsam wurde nacheinander mit kaltem und heißem Alkohol extrahiert.

In dem mit heißem Alkohol erhaltenen Anteil fand sich die in schönen Prismen kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 114°. Die Analyse ergab:

C = 76.22 %
H = 9.50 %

Stenhouse fand für das Myroxocarpin:

C = 77.02 77.18 %
H = 9.46 9.55 %

Ferner lag mir von Flückiger 1864 dargestelltes, kristallisiertes Myroxocarpin vor, das aus Flückigers Privatsammlung stammte. Es ist offenbar von ihm aus den Früchten erhaltenes, denn es trägt den Vermerk „1867, siehe Pharmakognosie (3), S. 145". Daselbst berichtet er nämlich über eine ihm gelungene Darstellung des Körpers durch Ausziehen der Harzräume mit Alkohol. Die Kristalle sind gelblich gefärbt, schmelzen (nicht scharf) bei 111,5—112,5° und lassen sich nicht so leicht wie das Myroxocarpin umkristallisieren. Sie lösen sich übrigens sehr leicht in Alkohol. Konz. H_2SO_4 färbt die Kristalle blaurot und von den Kristallfragmenten fließen rote Streifen ab. Die Lösung fluoresziert blau. Bei der Liebermannschen Reaktion färben sie sich erst bräunlich mit einem Stich ins Rote, dann kaffeebraun, bei der Salkowski-Hesseschen Reaktion bleibt das Chloroform farblos und die Schwefelsäure wird braun und zeigt starke blaue Fluorescenz. Ich habe die Substanz durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt und leicht feststellen können, daß der Körper Myroxocarpin ist. Die Substanz schmolz jetzt bei 114°.

[1]) Die Untersuchung wurde mit Herrn Burchhardt ausgeführt. Vgl. dessen Dissertation. Über einige seltenere Sekrete. Bern 1906.

war in Alkohol und Äther löslich, unlöslich in Alkohol und Säuren und ergab bei der Analyse:

$C = 76.77\,\%$
$H = 9.55\,\%$

Sodann lag uns ein weißer Perubalsam vor, den wir Prof. v. Vogl verdanken. Derselbe war honiggelb, hart, roch nicht nach Cumarin, schmeckte erst süß, dann kratzend. Er löst sich nur zum kleinsten Teile in Alkohol. Aus dieser Lösung kristallisiert kein Myroxocarpin. Der in Alkohol unlösliche Teil, der bei 94° schmilzt, ist leicht in Benzol, Petroläther und Chloroform löslich, unlöslich in Äther, Aceton, Essigäther, Salzsäure, Ammoniak und Kalilauge. Der Balsam, der demnach resenreich zu sein scheint, gleicht also in vieler Beziehung dem Pereiraschen.

Ferner verdanken wir Herrn Dr. Peckolt in Rio einen sog. „Balsamum naturale“, der den Früchten von Myroxylon peruiferum entstammt, und zwar angeblich aus den Hülsen freiwillig austritt. Er bildet eine schwerflüssige, schwarzbraune Masse, die nicht angenehm, sondern loheartig, keinesfalls nach Cumarin, riecht. Der Balsam wurde in Äther gelöst und mit 2% NaOH ausgeschüttelt. Die alkalische Lauge wurde mit Salzsäure angesäuert und dann mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand lieferte mit Kohle umkristallisiert farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 120°, die sich als Benzoësäure erwiesen. Die Hydrolyse des Harzes lieferte aber keine neuen Mengen Benzoësäure und auch kein Tannol. Auch Zimtsäure fehlte. Die braune Farbe, der loheartige Geruch, das Vorkommen freier Benzoësäure in diesem Balsam und das Fehlen von Cumarin stellt denselben ganz abseits. Er zeigt keinerlei Beziehungen zu anderen weißen Perubalsamen und kann, da er braun ist, auch unmöglich „weißer“ Perubalsam genannt werden.

Aus dem Vorstehenden dürfte hervorgehen, daß der weiße Perubalsam keinesfalls, wie Guibourt und Ruiz glauben, mit dem Tolubalsam identisch ist und wie bereits Sallé, Wazsewitz und Dorat berichteten, sicher den Früchten von Myroxylon Pereirae entstammt. Denn das Myroxocarpin, das Myroxoresen, der krist. Körper Flückigers (aus Myroxylonfrüchten) und das aus Sonsonatebalsam von uns isolierte Myroxocarpin sind offenbar dieselbe Substanz.

	Myroxocarpin Stenhouse		Myroxocarpin von und aus Sonsonatebalsam isoliert	Flückigers Kristalle aus Myroxylonfrüchten (von mir umkrist.)	Myroxoresen aus Myroxylonfrüchten	
C =	77.02	77.18	76.22	76.77	76.60	76.38
H =	9.46	9.55	9.50	9.55	9.40	9.47

Mittel	Berechnet für $C_7H_{10}O$
C: 76.69	76.36 %
H: 9.48	9.08 %

Auf welche Weise der Balsam aber gewonnen wird oder — richtiger — gewonnen wurde, ist unsicher. Dorat, der die Gewinnung des Balsamo blanco sah, berichtet, daß er durch Auskochen der zerkleinerten Fruchtschalen bereitet werde. Und dies ist durchaus möglich, ja nach allem das Wahrscheinliche. Denn hierbei würde das Harz der Sekreträume schmelzen, sich mit Cumarin beladen und abgeschöpft werden können. Jedenfalls wird man durch dies Verfahren einen Balsam vom Aussehen des echten weißen erhalten. Hanbury[1]) meint freilich, ihm sei es wahrscheinlicher, daß die Früchte ausgepreßt würden. Dies erscheint mir nicht sehr wahrscheinlich, denn der Balsam ist schon oft in den Früchten selbst erhärtet. So wenigstens bei meinem Material. Es mag jedoch vorkommen, daß er in den Tropen noch lange halbflüssig bleibt. So dürfte denn bisweilen, wie Wazsewitz,[2]) ein anderer Augenzeuge, berichtet, auch Auspressen versucht worden sein (vielleicht unter gleichzeitiger Erwärmung). Wazsewitz (andere schreiben: Warszewicz) berichtet allerdings an Pereira, daß die Früchte von den Flügeln, dem Epicarp und dem holzigen Teile des Mesocarps befreit, kalt ausgepreßt würden. Werden hierbei die Samen nicht entfernt, so müßte bei irgend starkem Pressen der Balsam fettes Öl enthalten,[3]) was aber niemals der Fall ist. Der durch Pressen erhaltene Balsam (Balsamum peruvianum album) hatte die Konsistenz des Terpentins, roch melilotartig und erhärtete (Bals. peruvian. alb. sicc. — Opobalsamum siccum). Ich glaube, daß in allen Fällen die Samen zuvor entfernt wurden, sei es nun, daß der Balsam ausgekocht oder ausgepreßt wurde. Die Angabe von Wyss, der Balsam werde aus den Samen mit Alkohol extrahiert, beruht offenbar auf einer Verwechslung mit dem „Balsamito“, einem in Sonsonate gebräuchlichen, mit Rum bereiteten Auszuge der Früchte. Wyss spricht übrigens in seinem Briefe an Flückiger nur vom „Balsamito“.[4])

Dagegen scheint noch eine dritte Gewinnungsart üblich gewesen zu sein. Denn Peckolt[5]) berichtet: „Die Schoten haben an dem sich

---

[1]) Pharm. Jour. 1863, p. 243.

[2]) Jahresber. d. Pharm. 1850, S. 60.

[3]) Pereira (Lieb. Ann. 77 (1851), S. 306) berichtet, der Balsam sei ein Gemisch von fettem Öl und Harz. Das ist nicht richtig und ich verstehe diese Angabe um so weniger, da auch der Balsam, den Pereira in Händen hatte und an Stenhouse sandte (von dem mir eine Probe vorliegt), keine Spur Fett enthält.

[4]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1878, S. 221.

[5]) Zeitschr. d. Oesterr. Apothekerver. 1879, S. 50.

verdickenden Ende eine Drüse (er meint die auch von uns beschriebenen, sehr stark blasig erweiterten schizogenen Sekretbehälter), welche mit einigen Tropfen eines sehr angenehm aromatisch riechenden, harzartigen Öles gefüllt ist und von den Indianern mit der größten Sorgfalt in die kleinen Nüsse der Cocos flexuosa entleert wird". Dies wäre eine Gewinnungsart, die der des Straßburger Terpentins aus der Tannenrinde, die ja auch blasig erweiterte Sekretbehälter besitzt, entspricht. Sie ist mühsam und zeitraubend. Aber bereits Dorat berichtet, daß die Gewinnung des Bals. peruv. alb. in der Tat schwierig und mühsam sei.

Jedenfalls ist mir kein Zweifel, daß der weiße Perubalsam ausschließlich in den großen Sekretbehältern der Fruchtschale gebildet wird und sich nur nachträglich mit dem Cumarin der Samenschale beladet, die Samen aber sonst an seiner Bildung keinen Anteil haben.

4. Tolubalsam.

Der Tolubalsam ist das pathologische Sekret von Myroxylon toluiferum, (Myrospermum toluiferum Rich. Toluifera balsamum L.), einer mit dem Baume, der den Perubalsam liefert, außerordentlich nahe verwandten im Nordwesten von Südamerika im Gebiete des Magdalenas heimischen und dort geharzten Papilionacee. Ich halte (s. S. 213) beide für physiologische Varietäten derselben Pflanze.

Die Gewinnung erfolgt in der Weise, daß man am Stamm bis ins Holz reichende Einschnitte in Form eines \/ macht, an der Basis ein Bohrloch anbringt, die Rinde dort abhebt und ein Gefäß, entweder eine kleine Calebasse oder einen Topf einklemmt (Fig. 7). Man läßt ihn dann entweder in den Calebassen erhärten oder füllt — und dies geschieht jetzt für gewöhnlich — in meist runde Blechbüchsen um. In diesen gelangt er besonders über Savanilla in den Handel. Da die kleinen aus Cucurbitaceenfrüchten bestehenden Calebassen in dem Heimatlande „Concolito" heißen, wird der in ihnen erhärtete und mit ihnen in den Handel gebrachte bez. im Lande selbst verbrauchte Balsam „Balsamo de concolito" genannt. Der vom Baum herabtropfende Balsam wird auf untergelegten Blättern (*Maranta* u. and.) aufgefangen.

Aus diesen Angaben geht hervor, daß der Balsam flüssig ist, wenn er austritt und erst nachträglich erhärtet.

Da, wie die anatomische Untersuchung von Holz und Rinde zeigt, in älteren Stämmen keinerlei Sekretbehälter vorhanden sind, muß die

Bildung von solchen und die Sekretion von Balsam erst nach erfolgter Verwundung stattfinden. Daß der Balsam „zwischen Holz und Rinde", d. h. im Neuholz entsteht, geht auch aus der oben geschilderten Anbringung der Auffanggefäße hervor und wird auch dadurch weiter erhärtet, daß



Figur 7.
Methode der Gewinnung des Tolubalsams mittelst des V-Schnittes.
Nach einem im Kew-Museum befindlichen Original-Stammstücke phot.

man im Balsam nicht selten Gewebsreste des Jungholzes findet, wie schon Wiesner fand. Die Rinde des Baumes riecht nach Cumarin.

Unter dem Mikroskop betrachtet zeigt der Tolubalsam zahlreiche in eine homogene Grundmasse eingebettete farblose Kristalle (besonders Zimtsäure).

Den Tolubalsam habe ich mit Herrn Paul Oberländer untersucht.[1]) Er ist schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber noch weniger als beim Perubalsam sind bei ihm übereinstimmende Resultate erzielt worden. Auch hier drehte sich der Streit vornehmlich um „das Cinnameïn des Tolubalsams" und die freie Säure, also um Beisubstanzen. Eine Einigung war auch hier nicht erzielt. Der Harzkörper war nur ganz ungenügend untersucht. Plantamour und Frémy[2]) haben — abgesehen von älteren Untersuchungen — den Balsam zunächst untersucht, dann Deville,[3]) Kopp,[4]) Girardin, Littré, Robin, Scharling,[5]) Riche, Pelouze, Carles[6]) und Busse.[7]) Die Angaben Busses sind in die meisten Lehrbücher übergegangen. Darnach sollte er enthalten: Benzylalkohol, Zimtsäure-Benzylester, Benzoësäure-Benzylester, freie Zimtsäure, freie Benzoësäure, Harz. Vanillin war von Schmidt und Denner darin nachgewiesen.

Der bei ca. 65° schmelzende Balsam des Handels, der starke Permanganatreaktion gab, wurde in Äther gelöst, worin er sich vollständig bis auf ca. 3 % holzige Beimengungen löste.[8]) Die ätherische, sauer reagierende Lösung wurde, da frühere Versuche gezeigt hatten, daß kalte 3 % Natronlauge die Harzester nicht verseift, mit dieser rasch so lange ausgeschüttelt, bis der Äther nicht mehr sauer reagierte.

Die ätherische Lösung wurde alsdann mit Wasser zur Entfernung des Alkalis durchzogen und dann mit Sulfitlauge ausgeschüttelt. Die Untersuchung der letzteren ergab, daß Aldehyde nicht im Äther gelöst waren. Die von der Sulfitlauge getrennte Ätherlösung wurde wieder mit Wasser geschüttelt — zur Entfernung kleiner Reste Sulfitlauge — und dann der Äther abgezogen. Es blieben von 2 Ko. Tolubalsam 150,0 einer dicken öligen Flüssigkeit — „Tolubalsamöl" — zurück, das mit K_2CO_3 entwässert, auch nach wochenlangem Stehen in strenger

---

[1]) Tschirch und Oberländer, Ueber den Tolubalsam. Arch. d. Pharm. 1894, S. 559.

[2]) Ann. d. Pharm. 30. S. 338. Ann. de. Chim. et Phys. 70. p. 180.

[3]) Lieb. Ann. 44 S. 304 Jahresber. 23. S. 349.

[4]) Lieb. Ann. 97 S. 71. 64 S. 372. Journ. pract. Chem. 41. S. 326. Pharm. Centralblatt 1847 S. 433 Jahresber. 1847/48 S. 736.

[5]) Lieb. Ann. 90. S. 71 Journ. prakt. Chem. 67. S. 420 Jahresber. 1856 S. 627 Lieb. Ann. 97. S. 68.

[6]) Arch. d. Pharm. 1875 S. 83. Journ. pharm. chim. 1874 S. 112.

[7]) Ber. d. chem. Ges. 1876, S. 833.

[8]) Gelegentlich der Bearbeitung der neuen schweizerischen Pharmakopoëe habe ich 10 Muster von im Jahre 1906 im Handel befindlichen Tolubalsam untersucht und gefunden, daß keines derselben sich klar in Äther löste. Es blieben bald rote, bald braune, bald gelbe, bald hellgelbliche Rückstände.

Winterkälte kein Styracin oder einen anderen kristallisierenden Körper absetzte. Es wurde der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Bis 245° gingen nur wenige Tropfen über. Benzylalkohol war in denselben nicht vorhanden.[1] Die Fraktion zwischen 265 u. 270°, die gelb gefärbt war und sehr aromatisch roch, wurde mit 10% Kalilauge verseift. Die Verseifungsflüssigkeit gab an Äther eine Flüssigkeit ab, die beim Fraktionieren glatt bei 202° siedete und auch durch ihre Reaktionen als Benzylalkohol erkannt wurde. Die vom Äther getrennte Flüssigkeit ließ auf Zusatz von Schwefelsäure eine Säure fallen, die umkristallisiert bei 121° schmolz und sich als Benzoësäure erwies. Diese Fraktion enthielt also Benzoësäure-Benzylester.

Die Fraktion zwischen 280—290°, die auch sehr aromatisch roch, wurde nun, ebenso wie der sehr beträchtliche dunkelbraune Rückstand im Fraktionierkolben, mit verdünnter Kalilauge verseift. Die Verseifungsflüssigkeit gab an Äther ebenfalls Benzylalkohol ab, der glatt und vollständig bei 201° überging und keinen Zimtalkohol enthielt (weiterer Beweis für die Abwesenheit von Styracin). Die Verseifungsflüssigkeit ließ beim Übersättigen mit Salzsäure eine Säure fallen, die nach dem Umkristallisieren durch Schmelzpunkt (133°) und Reaktionen als Zimtsäure erkannt wurde. Die Fraktion enthielt also Zimtsäure-Benzylester.

Der Befund Busses konnte also bezüglich dieser Ester bestätigt werden.

Zur Bestimmung des relativen Mengenverhältnisses dieser beiden Ester wurden 30,0 des oben erwähnten Tolubalsamöls mit wässeriger, nicht alkoholischer Kalilauge verseift. Die Verseifungsflüssigkeit lieferte wieder mit Äther ausgeschüttelt reinen Benzylalkohol, der glatt bei 201° überging, keinen Zimtalkohol enthielt und folgende Analysenzahlen gab:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_5CH_2OH$
C = 77.70	77.78%
H = 7.73	7.41%

Die alkalische Lauge wurde mit Salzsäure übersättigt und das abgeschiedene Säuregemisch entfärbt und umkristallisiert. Es schmolz bei 100°. Das Säuregemisch wurde dann in absolutem Alkohol gelöst und behufs Esterifizierung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, das Estergemisch mit sehr verdünnter Sodalösung entsäuert, getrocknet

[1]) Der Benzylalkohol, den Busse erhielt, rührte offenbar von verseiftem Ester her.

und fraktioniert. Der bei weitem größte Teil ging beim Siedepunkte des Benzoësäureäthylesters über (212—213°), der geringere bei 271°, dem Siedepunkte des Zimtsäurebenzylesters. Gesondert verseift lieferte der erstgenannte Ester Benzoësäure (Schmelzp. 121°), der zweite Zimtsäure (Schmelzp. 133°).

Dadurch ist erwiesen, daß die ursprüngliche Ansicht Frémys, daß das „Cinnamein" des Tolubalsams die gleiche Zusammensetzung habe wie das Cinnamein des Perubalsams, insofern bestätigt, als die gleichen Ester in der Tat darin vorkommen und auch beim Tolubalsam der Benzoësäureester prävaliert. Nur ist beim Tolubalsam die Menge des Zimtesters erheblich größer als beim Perubalsam, wenigstens bei dem von uns untersuchten Muster. Das Estergemisch beträgt beim Tolubalsam 7.5 % (beim Perubalsam 62—64 %).

Zimtsäure-Phenylpropylester wurde weder im Perubalsam noch im Tolubalsam gefunden.

Destilliert man den Tolubalsam mit Wasserdämpfen, so erhält man ein Gemisch von Zimtsäure und Benzoësäure und Spuren Styrol, die sich aber sehr wohl aus der Zimtsäure erst bei der Destillation gebildet haben können.

In der beim Ausschütteln der ätherischen Balsamlösung mit schwachem Natron erhaltenen Lauge mußte nun auch das Vanillin gelöst sein. Sie wurde behufs Abscheidung des Harzes einige Tage mit Kohlensäure behandelt, dann eingedampft — behufs Abscheidung des zimtsauren und benzoësauren Natrons — filtriert und angesäuert. Es fiel wieder das Säuregemisch aus. Es wurde daher noch mehrmals neutralisiert, eingedampft und zur weiteren Absonderung der Säuren angesäuert, besonders die Benzoësäure war schwer zu entfernen. Endlich schüttelten wir die saure Lauge mit Äther aus und den Äther mit Sulfitlauge. Letztere lieferte in der bekannten Weise behandelt Vanillin, dessen Kristalle nach dem Reinigen und Sublimieren bei 79° (uncorr.) schmolzen (Schmp. des Vanillins nach Carles: 80—81°) und alle Vanillinreaktionen gaben. Die Menge des Vanillins in dem Tolubalsam beträgt 0.25 %.

Das bei dem eben geschilderten Prozesse erhaltene Säuregemisch schmolz nach der Reinigung bei 95—100°. Es bestand aus einem Gemische von Zimtsäure und Benzoësäure[1]) und betrug 12—15 % des Harzes. Das Säuregemisch wurde nun nach der Busseschen

[1]) Die Trennung der Säuren mittels Ueberführung der Zimmtsäure in Styrol oder mittels der Natriumsalze und Essigsäure, die Flückiger (Pharmakogn. III. Aufl., S. 149) vorschlägt, ist nicht zu empfehlen.

Trennungsmethode durch Salzsäuregas in alkoholischer Lösung esterifiziert und das Äthylestergemisch fraktioniert. Die Hauptfraktion, die bei ca. 270° überging, bestand aus dem Zimtsäure-Äthylester, wie die Verseifung und Analyse der abgeschiedenen, bei 133° schmelzenden Säure lehrte:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_5CH \cdot CH \cdot COOH$
C = 72.99	72.97 %
H = 5.70	5.41 %

Der bei weitem kleinere, bei ca. 215° übergehende Teil bestand aus dem Benzoësäure-Äthylester, wie die Verseifung und Analyse der abgeschiedenen, bei 121° schmelzenden Säure zeigte:

Gefunden	Berechnet für C_6H_5COOH
C = 68.85	68.85 %
H = 4.90	4.92 %

Die im Tolubalsam enthaltenen freien Säuren bestehen also zum größten Teile aus Zimtsäure, der ein wenig Benzoësäure beigemengt ist. Paracumarsäure ließ sich nicht nachweisen.

Das durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lauge abgeschiedene Harz war gelb gefärbt, löste sich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln, doch nur teilweise in Chloroform und Äther, gar nicht in Petroläther und Benzol. Es betrug 80 % des Tolubalsams, machte also die Hauptmasse aus. Es wurde zunächst mit lauwarmem Wasser so lange gewaschen, bis es von jeder Spur freier Säure befreit war. Da es die charakteristischen Eigenschaften eines Resins besaß, d. h. in Wasser geschmolzen sich in lange, glänzende Fäden ausziehen ließ, neutral reagierte, aber bei längerem Kochen mit Wasser Säure abspaltete und mit Eisenchlorid keinen Niederschlag gab, wurde es in alkalischer Lösung mit Wasserdampf verseift, täglich die Lauge heiß mit Salzsäure zerlegt und das abgeschiedene Harz mit neuer Lauge der Verseifung unterworfen. Zur vollständigen Verseifung des Toluresins waren 6—8 Wochen erforderlich. Erst nach dieser Zeit gab das Harz keine Benzaldehydreaktion mehr und fiel pulverig aus. Die sauren Laugen wurden neutralisiert, eingedampft, das Säuregemisch wurde in der oben beschriebenen Weise durch die Äthylester getrennt und erwies sich als ein Gemenge von viel Zimtsäure:

Gefunden	Berechnet
C = 72.9	72.97 %
H = 5.6	5.41 %

und wenig Benzoësäure:

Gefunden	Berechnet
C = 68.94	68.85 %
H = 5.2	4.92 %

Für diese Benzoësäure gilt das oben beim Perubalsamresin Gesagte.

Der pulverig ausfallende Harzalkohol, der Paarling der Zimtsäure im Toluresin, war frei von Benzoresinol, gab die Tannolreaktionen und wurde nun durch sehr oft wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser gereinigt und aschefrei gemacht. Das reine Toluresinotannol ist ein geruch- und geschmackloses, braunes, neutrales Pulver, das wie die übrigen Tannole in Alkalien und Alkalikarbonaten, Alkohol, Aceton und Eisessig, kaum dagegen in Chloroform, Benzol, Toluol, Äther und Schwefelkohlenstoff sich löst und aus der Lösung in Aceton und Eisessig beim Verdünnen mit Wasser als hellbrauner Niederschlag ausfällt, durch alkoholisches Kali aus der alkoholischen Lösung aber als dunkelbraunes Tannolkali abgeschieden wird. In siedendem Wasser schmilzt es nicht zusammen. Es löst sich in konz. H_2SO_4 mit tief kirschroter Farbe. Die Lösung gibt eine charakteristische Spektralreaktion.[1]) Konz. Salzsäure gegenüber verhält es sich wie Eichenphlobaphen, Eisenchlorid fällt es braunschwarz, Kalipyrochromat rotbraun, Bleiacetat hellbraun. Auch Leimlösung fällt das Tannol. Ein Schmelzpunkt ist weder bei diesem noch bei den übrigen Tannolen festzustellen, es sintert zusammen und zersetzt sich schon wenig über 200°. Analysiert lieferte es folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 9 Analysen)	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_5$
C = 67.54	67.54 %
H = 5.92	5.96 %

Man kann ihm also die Formel $C_{17}H_{18}O_5$ geben. Es ist homolog dem Peruresinotannol.

Destilliert man Toluresinotannol mit dem Vierfachen seines Gewichtes Zinkstaub im Wasserstoffstrome, so erhält man eine stark nach Kreosot und Phenol riechende Flüssigkeit. 65 Destillationen lieferten 50,0. Dieselben wurden in Äther gelöst und behufs Entfernung der Phenole mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalische Flüssigkeit wurde vom Äther getrennt, angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand dieser Ätherausschüttelung färbte sich mit Eisenchlorid graugrün — was auf Kreosot deutet — und

[1]) Die Spektralbeobachtungen der Schwefelsäurelösungen der Resinole und Tannole sind in meinen unter dem Titel „Unters. über d. Sekrete" publizierten Mitteilungen im Arch. d. Pharm. 1893, S. 71. 471 und 473. 1894, S. 83 und 579 ausführlich beschrieben, wo das Nähere nachzusehen ist. Ich machte dieselben mit meinem im Arch. d. Pharm. 1884, S. 136 beschriebenen Apparate, der sich für derartige Untersuchungen sehr eignet. Bez. dieses Apparates vgl. auch Buß, Forschungsber. über Lebensm. u. ihre Bez. zur Hygiene etc. 1896.

16*

gab an Wasser einen Körper ab, der mit Brom Tribromphenol lieferte was auf Phenol schließen läßt.

Die ätherische, von der Natronlauge getrennte, ursprüngliche Flüssigkeit, die nunmehr nur die Kohlenwasserstoffe enthalten konnte, wurde vom Äther befreit und fraktioniert. Die ersten Fraktionen: 175—190°, 190—270° lieferten nitriert aromatische Produkte und enthielten offenbar aromatische Kohlenwasserstoffe, die letzte 270—285° lieferte kleine, bei 85° schmelzende Kristalle, die sich in vieler Hinsicht wie Naphtalin verhielten.

Salpetersäure oxydiert das Toluresinotannol zu Oxalsäure und Pikrinsäure, Brom liefert stark bromhaltige Produkte. Hydroxylamin und Phenylhydrazin scheinen dagegen nicht darauf einzuwirken. Konz. Schwefelsäure sulfoniert den Körper, Zinkstaub reduziert ihn zu einer hellen, äußerst leicht sich wieder oxydierenden Substanz, die keinen Gerbstoffcharakter mehr zeigt.

Versetzt man eine alkoholische Toluresinotannollösung mit frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge, so fällt die unbeständige Toluresinotannol-Kaliumverbindung aus, die in Wasser leicht, in Alkohol und Äther aber unlöslich ist. Die Kalibestimmung ergab folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet
K = 11.51 11.4 11.17	für $C_{17}H_{17}O_5K$ 11.47 %

Die trockene Destillation des Toluresinotannols lieferte nur eine geringe Spur einer dunkelbraunen schweren Flüssigkeit, die nach Holzessig roch und Toluol nicht enthielt. Das bei der trockenen Destillation des Tolubalsams auftretende und hierbei von Deville (s. oben S. 134) entdeckte Toluol muß daher den übrigen Bestandteilen des Balsams: Benzoësäure, Zimtsäure, Benzylalkohol, seine Entstehung verdanken. Was das Tolen Devilles und Kopps ist, dem die Formel $C_{10}H_8$, $C_{10}H_{16}$ oder $C_{24}H_{36}$ beigelegt wurde, kann ich nicht sagen. Es war vielleicht ein unreines Styrol, welcher Körper ja bei der Destillation zimtsäurehaltiger Materialien mit Wasserdampf (ja selbst beim anhaltenden Kochen derselben mit Wasser) stets im Destillate auftritt.

Unterwirft man das Toluresinotannol der Kalischmelze, so erhält man neben Essigsäure und Baldriansäure Protocatechusäure, die sich durch Schmelzpunkt und Reaktionen identifizieren ließ.

Der Versuch Methoxyl im Toluresinotannol mittels der Zeiselschen Methode nachzuweisen, verlief positiv. Es wurden

gefunden	Berechnet für ein OCH_3 im Molekül
37.5 37.7 37.55	31

Man darf daher dem Toluresinotannol die Formel $C_{16}H_{15}O_4 \cdot OCH_3$ geben.[1])

Durch Acetylieren verliert auch das Toluresinotannol seine Gerbstoffnatur. Es wird in Alkohol unlöslich und löslich in Chloroform. Das mittels Essigsäureanhydrid bei 150° im Rohr nach 48 Stunden erhältliche Acetylderivat lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_5 \cdot CH_3CO$
C = 66.12	66·27 %
H = 5.85	5.81 %

Es ist also ein Monoacetylderivat gebildet worden der Formel: $C_{17}H_{17}O_5 \cdot CO_3CO$.

Das durch Benzoylchlorid erhältliche Benzoylderivat zeigt ebenfalls keine Gerbstoffnatur mehr, ist ebenfalls in Alkohol unlöslich und löslich in Chloroform und gibt analysiert folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_5 \cdot C_6H_5CO$
C = 71.03	70.93 %
H = 5.52	5.41 %

Wir dürfen also annehmen, daß eine Monobenzoylverbindung gebildet ist und können aus den vorstehend geschilderten Versuchen den Schluß ziehen, daß das Toluresinotannol ein Hydroxyl enthält, ihm also die Formel:



$$C_{16}H_{14}O_3OH \cdot OCH_3$$

zukommt. Da das Tolubalsamresin verseift sich in Zimtsäure (neben wenig Benzoësäure) und Toluresinotannol spalten läßt, so dürfen wir als erwiesen betrachten, daß es hauptsächlich aus Zimtsäure-Toluresinotannolester:



$$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO—O—C_{16}H_{14}O_3 \cdot OCH_3$$

besteht.

Das Toluresinotannol bildet übrigens auch mit Cinnamylchlorid ein Cinnamylderivat, dasselbe ist aber sehr schwer zu fassen resp. in reiner Form darzustellen, so daß wir es bisher nicht zur Analyse bringen konnten.

Die Rinde des unverletzten Tolubalsambaumes, von der ich 750.0 aus Java mitgebracht hatte, haben wir ebenfalls einer Untersuchung unterworfen. Die Methode war die gleiche wie sie bei der Rinde des Perubalsambaumes beschrieben wurde. Auch hier ließ sich feststellen,

[1]) Tolubalsam gibt denn auch eine „Methylzahl".

daß die Rinde des unverletzten Tolubalsambaumes keine der Bestandteile des Balsams enthält. Dagegen wurden aus ihr isoliert: Cumarin, Zucker, Phloroglucin, ein eisengrünender Gerbstoff, Wachs und ein Phlobaphen.

Der Tolubalsam entsteht also ebenfalls erst als Folge von Verwundungen.

Die Sekretbehälter der primären Rinde junger Zweige werden mit der primären Rinde abgeworfen, so daß ältere Zweige und der Stamm keine Sekretbehälter mehr führen.

5. Acaroid.

Unter dem Namen Acaroid (Botanybaygummi, Grass-tree gum., Nuttharz, Erdschellack, Grasbaumgummi) versteht man Harze von Arten der australischen Liliaceengattung Xanthorrhoea. Es sind besonders die großen stammbildenden Arten (X. hastile, quadrangulata, Tatiana, australis, arborea, Preissii, macronema), nicht die kleinen, stammlosen, welche Harz liefern.

Das Harz tritt freiwillig aus, bedeckt Stamm und Blattbasen, bisweilen in mehrere Zentimeter dicker Schicht und fließt bisweilen an der Stammbasis zu größeren Klumpen zusammen.[1])

Die Entstehung des Acaroid in der Pflanze[2]) ist jetzt ziemlich aufgeklärt. Sekretbehälter sind nicht vorhanden. Da man in den Stücken der Droge noch reichlich Gewebsreste — Parenchym, Sclereïden, Kristallzellen — findet, muß man an eine lysigene Genese mit Beginn im Zellinhalte von Sekretzellen denken. Wie dieselbe aber verläuft, war nicht ganz aufgeklärt. Einige (Wigand, Wiesner) verlegen ihren Beginn in die sekundären Membranpartien, andere (Schober)[3]) in den Zellinhalt. Ich sah gelegentlich einer Untersuchung von gutem Stammmaterial von Xanthorrhoea quadrangularis, die ich mit Herrn Weber durchführte, neben einer Sekretbildung im Zellinhalt (Sekretzellen) Quellung und Auflösung in den Zwischenzellschichten und nachträgliches (sekundäres) Zugrundegehen von Membranen, also lysigene Genese der Sekret-

---

[1]) F. v. Möller, Die Xanthorrhoeaharze Australiens, Zeitschr. d. Öster. Ap. Ver. 1885.

[2]) Wigand, Pringsh. Jahrb. 1863. Wiesner, Rohstoffe und Gummi und Harze. Schober, Das Xanthorrheaharz, Ein Beitrag z. Entsteh. d. Harze, Verh. d. naturw. Ver. Karlsruhe 1892 und Zeitsch. d. Österr. Apoth. Ver. 1892 sowie Über eine doppelte Sekretion bei Xanthorrhoea, Bot. Centralbl. 1893.

[3]) Zeitschr. d. Österr. Apoth. Ver. 1892 und Bot. Centralbl. 1893.

lücken. Die Sekretbildung beginnt hier offenbar im Zellinhalte von Parenchymzellen des Stammes und schreitet unter Auflösung der Membranen benachbarter Zellen immer weiter vor. So entstehen schließlich große, schon bei Betrachtung mit bloßem Auge sichtbare rote sekreterfüllte Räume. Diese entleeren ihren Inhalt nach außen, sodaß die Blattbasen, in denen ich keine umfangreichere Sekretbildung sah, schließlich außen mit einer Harzschicht überzogen werden.

Svendsen,[1]) der vor einiger Zeit in meinem Institute die Acaroidbildung studierte, fand Sekretbildung auch in den Blattbasen. Er sah zuerst im Parenchym gut charakterisierte Harzzellen auftreten, die sich mit rotem Harz füllen. In den Interzellularen bildete sich dann „in einer besondern Wandschicht, die gegen den Interzellularraum durch eine dünne Haut abgegrenzt ist, ein nach seinen Reaktionen als Bassorin zu bezeichnender Körper. Dieser Körper geht später in ein Harz über, das sich mit dem in den Harzzellen gebildeten vereinigt, indem die Wände derselben entweder platzen oder gelöst werden". Es bilden sich Harzlücken. Durch Verharzen des peripheren Gewebes der Blattbasen gelangt der Harz an die Oberfläche und erhärtet dort.

Dadurch würde nun auch das von Langier beschriebene Auftreten von Bassorin in einem der Acaroidharze eine Erklärung finden.

Die von uns aus dem Harze ausgelesenen Pflanzenreste bestanden, soweit sie noch gut erhalten waren, ausschließlich aus Blattbasen. Von Resten des Stammes wurde nichts gefunden.

Merkwürdigerweise zeigte die anatomische Untersuchung, daß die aus dem gelben Harze ausgelesenen Blattbasenreste mit denen aus dem roten Harze vollständig übereinstimmten, aber in ihrem anatomischen Baue weder den Blättern von Xanthorrhoea hastile noch von Xanthorrhoea australis glichen. Zur Vergleichung lag Herbarmaterial von Xanthorrhoea hastile sowohl, wie auch von australis vor, welches wir der Güte von Herrn Prof. Schumann in Berlin verdankten.

Es ließen sich drei Formen unterscheiden; zunächst Stücke von rhombischem Umriß, die einen fast rings umlaufenden subepidermalen Bastbeleg zeigten, an den sich an der einen Seite Gefäßbündel anlehnten, während auf der anderen ein zweiter viel breiterer und mehrfach unterbrochener Bastzellstreifen dem erstgenannten folgte.

Im Querschnitt zeigte dieser breitere innere Bastzellstreifen nach innen zu weit vorspringende Zapfen, an deren Ende die Gefäßbündel lagen. Nach außen zu verlief derselbe glatt. Bisweilen war dieser innere Bastzellstreifen mit dem äußeren verschmolzen, aber auch hier zeigte seine innere Begrenzungslinie buchtigen Umriß. In der Mitte des rhombischen Querschnittsbildes oder doch nur wenig exzentrisch gestellt, fand sich, den Rhombus nahezu halbierend, eine Reihe von

[1]) Die Entstehung des Xanthorrhoeaharzes Tromsö Museums Aarsheft. 28 (1905) mit einer Tafel.

isolierten Gefäßbündeln, ferner fanden sich in den beiden Drogen Stücke von starkgestreckt rhombischen Umrißlinien, die an den beiden Enden fast flügelartig verschmälert waren. Diese zeigten einen überall nahezu gleichbreiten, lückenlos rings umlaufenden subepidermalen Bastbeleg und in das Parenchym, wie es schien, ziemlich regellos eingestreut, zahlreiche Bündel, die keinen Bastbeleg besaßen. Diese Stücke ließen sich denn auch sehr leicht schneiden.

Die dritte Form glich der eben beschriebenen, nur mit dem Unterschiede, daß die Bündel der zentralen Partie Bastbelege besaßen.

Untersucht man nun die Blätter der als Stammpflanzen des roten und gelben Acaroidharzes angegebenen Xanthorrhoea australis und hastile, sowohl an der Basis, wie auch an den oberen Partien, so ist man erstaunt zu sehen, daß weder die Blattbasen, noch die oberen Partieen der Blätter anatomisch mit den aus der Droge ausgelesenen Blattresten übereinstimmen.

Im oberen Teile des Blattes von Xanthorrhoea australis bemerkt man einen schmalen subepidermalen Streifen mechanischen Gewebes und den rhombischen Querschnitt durchschneidend eine Reihe schmaler verschieden hoher Gefäßbündel. deren Höhe sich ganz der Querschnittsform des Blattes anpaßt, so daß die niedrigsten Bündel an den Seiten, die höchsten in der Mitte der Blätter liegen. Die Bündel besitzen außerordentlich stark gestreckte, kegelförmige weiter unten im Blatt hantelförmige Bastzellbelege.

Auch an der Blattbasis ist der schmale subepidermale Bastbeleg kaum breiter geworden. Auch hier zeigen die Bündel fast das gleiche Aussehen, wie oben beschrieben, nur ist der Bastbeleg der Bündel auf der einen Seite sehr viel breiter als auf der anderen und die Bündel sind der einen Seite mehr genähert als der anderen. Auch bemerkt man zwischen den auch hier noch stets isoliert bleibenden deutlich in eine Reihe gestellten und nicht zusammenfließenden Gefäßbündeln kleine ebenfalls isoliert bleibende Bastzellstreifen mit und ohne Sekundärbündel.

Die Blätter von Xanthorrhoea hastile[1]) zeigen in ihren oberen Teilen einen in ziemlich regelmäßigen Intervallen, im Querschnitt zapfenförmig nach innen vorspringenden subepidermalen Bastbeleg. Zwischen je zwei Bastzellzapfen findet man Chlorophyllparenchym.

Im Innern liegen zahlreiche isolierte und regellos verstreute Gefäßbündel mit nicht sehr starken Bastbelegen. Der Querschnitt des Blattes gleicht etwa dem einer Coniferennadel.

An der Basis sind die Blätter an beiden Seiten flügelartig ausgezogen. Der subepidermale Bastbeleg läuft kontinuierlich ringsum, ohne Zapfen nach innen zu senden. Im Innern beobachtet man drei Reihen von Bündeln; eine Reihe mit Bastbelegen versehen streicht ungefähr in der Mediane des Blattes, die zweite lehnt sich an einen zweiten inneren Bastzellstreifen, der vielfach unterbrochen ist, an, und die dritte auf der entgegengesetzten Seite des Blattes liegende, an einen im Querschnitt oft t-förmigen kräftigen Bastzellstrang, oder liegt beiderseits von demselben.

Wie hieraus ersichtlich, sind nur entfernte Ähnlichkeiten zwischen den aus der Droge ausgelesenen zuerst beschriebenen Blattresten und den Blattbasen von Xanthorrhoea hastile vorhanden. Mit Xanthorrhoea australis zeigte keiner der

[1]) Tschirch. Der anatomische Bau des Blattes von Kingia australis R. Br. Abhandlungen des botanischen Vereins der Provinz Brandenburg XXIII.

ausgelesenen Blattreste irgendwelche anatomische Übereinstimmung. Völlig unaufgeklärt ist es, wohin die Formen 2 und 3 der Blattreste gehören.

Aus der anatomischen Untersuchung waren also keinerlei Schlüsse auf die Abstammung der Droge von bestimmten Xanthorrhoeaarten zu ziehen. Immerhin zeigte jedoch das anatomische Bild einen Charakter, wie er bei der Gattung Xanthorrhoea vorkommt. Auch der Querschnittumriß der Blattreste der Droge gleicht ganz dem Querschnitt der Blätter der Grasbäume.

In den Blattresten der Droge sowohl, wie im Herbarmaterial von Xanthorrhoea hastile und australis fanden sich reichlich in das Parenchym eingestreut gelbe Sekretzellen.

Die Acaroidharze habe ich mit Herrn K. Hildebrand[1]) studiert. Sie sind bisher nur selten untersucht worden. In früherer Zeit nur von Widmann[2]) (1825), Geiger (1839), später dann von Johnston[3]) (1839), Stenhouse[4]) 1846), der Zimtsäure darin fand, Hlasiwetz und Barth (1866)[5]), Hirschsohn[6]) (1878 und 1883), der auf das Vorhandensein oder Fehlen der Zimtsäure bei den einzelnen Sorten achtete, und Dragendorff (1882). Bei der Behandlung der Acaroide mit Salpetersäure erhielt Lichtenstein[7]) (1799) Pikrinsäure und Bamberger[8]) fand (1893) im gelben Acaroid Paracumarsäure, Zimtsäure und Benzoësäure sowie Paraoxybenzaldehyd, im roten den gleichen Aldehyd, neben Paracumarsäure. Der Harzkörper ist nicht näher untersucht worden. Erst in neuerer Zeit ist das gelbe und rote Harz scharf von einander unterschieden worden. Wir haben natürlich beide getrennt untersucht. Was die Abstammung der Acaroide betrifft, so ist dieselbe noch nicht sichergestellt. Für das gelbe wird Xanthorrhoea hastile, für das rote meist X. australis angegeben (s. unten).

a) Gelbes Acaroid.

Das gelbe Acaroid (Botanybayharz, Black boy gum, resina lutea novae belgiae) wird gewöhnlich von Xanthorrhoea hastile R. Br. abgeleitet[9]). Ob auch X. arborea gelbes Acaroid liefern kann, ist

[1]) Tschirch und Hildebrand, Ueber das gelbe und rothe Xanthorrhoea-(Acaroid)-harz, Arch. d. Pharm. 1896, S. 703. Vgl. auch die Dissertation Hildebrands. Bern 1897.

[2]) Rep. d. Pharm. 22 (1825), S. 198.

[3]) Const. of the resins.

[4]) Lieb. Ann. 57, S. 84.

[5]) Chem. Centralbl. 1866, S. 440.

[6]) Arch. d. Pharm. 1878, S. 302 und Jahresber. d. Ph. 1883/85.

[7]) Crells Ann. 1799 S. 242.

[8]) Monatsh. f. Chem. 1893, S. 333.

[9]) Maiden, on grass tree gum. Proc. Linn. soc. New South Wales 1892. 5 p. 576. Wiesner, Rohstoffe.

noch unentschieden, aber unwahrscheinlich. Unter „Resina lutea“ wird wohl bisweilen auch rotes A. verstanden. Es gilt diese Bezeichnung als Synonym für Acaroid überhaupt. Es enthält auch z. T. in Auflösung begriffene Gewebsreste, wennschon in geringerer Menge als das rote Acaroid. Auch Kristalle lassen sich darin auffinden.

Die gelben, am Lichte sich rötenden Stücke wurden in Alkohol gelöst und dadurch das Harz von den (7 %) betragenden) Verunreinigungen getrennt. Die alkoholische Lösung lieferte mit Wasser gefällt ein in den üblichen Harzlösungsmitteln lösliches, in Petroläther, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff unlösliches sogen. „Reinharz“. Das Fällungswasser reagierte sauer, wurde daher neutralisiert und eingedampft. Das Reinharz wurde nun in Äther gelöst und diese Lösung behufs Isolierung der im Harze enthaltenen freien Säuren wiederholt und so lange mit 1 ‰ Sodalösung ausgeschüttelt, bis die Soda nichts mehr aufnahm. Die Sodalaugen wurden alsdann eingedampft, mit dem eingeengten Fällungswasser (s. oben) vereinigt und mit Salzsäure zerlegt. Nach Abscheidung des Säuregemisches wurde die Flüssigkeit noch mit Äther ausgeschüttelt und so eine weitere Menge der Säure erhalten. Das Säuregemisch wurde nunmehr entfärbt, umkristallisiert und trocken mit Chloroform behandelt. Es blieb eine in Chloroform unlösliche Säure zurück, die alle Reaktionen der Paracumarsäure gab, bei 206° schmolz und folgende Analysenzahlen lieferte:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_9H_8O_3$
C = 65.95	65.85 %
H = 4.73	4.89 %

Die Säure ist also Paracumarsäure (p-Oxyzimtsäure, p-Oxyphenylacrylsäure, 4-Phenolpropenylsäure): $C_6H_4 \langle {OH(1) \atop CH=CH \cdot COOH(4)}$.

In das Chloroform war gleichfalls eine Säure gegangen. Dieselbe wurde umkristallisiert und sublimiert. Sie schmolz alsdann bei 133° und gab alle Reaktionen der Zimtsäure. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_9H_8O_3$
C = 72.87	72.97 %
H = 5.40	5.41 %

Diese zweite Säure war also Zimtsäure: $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$.

Das gelbe Acaroid enthält demnach freie Paracumarsäure und freie Zimtsäure. Eine quantitative Bestimmung ergab, daß 4 % Paracumarsäure und 0.5 % Zimtsäure vorhanden waren.

Die mittelst Soda von den freien Säuren befreite Ätherlösung des Harzes wurde nunmehr mit Sulfitlauge ausgeschüttelt und in gleicher Weise die durch Ausschütteln der angesäuerten Sodaausschüttelung (siehe oben) erhaltene Ätherlösung behandelt. Die Sulfitlaugen wurden vereinigt, mit Schwefelsäure zerlegt, die SO_2 durch CO_2 verdrängt und nunmehr mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand war kristallinisch. Er wurde mit unter 45° siedendem Petroläther behandelt. Ungelöst blieb Paraoxybenzaldehyd: $C_6H_4\langle{}^{OH(1)}_{COH(4)}$ Schmp. 115°, den bereits Bamberger im Acaroid nachgewiesen hatte, und in Lösung ging ein stark nach Vanille riechender Körper, der, durch Sublimation gereinigt, in Nadeln vom Schmp. 89° erhalten wurde, die alle Reaktionen des Vanillins gaben. Da der Schmelzpunkt jedoch um 8° von dem des Vanillins differiert und die erhaltene Menge zu einer Analyse nicht ausreichte, so ist nicht sicher, ob wirklich Vanillin vorliegt. Ich halte es jedoch für wahrscheinlich. Die Gesamtmenge der Aldehyde betrug nur 0.6 % des Harzes.

Die von den freien Säuren und Aldehyden befreite ätherische Harzlösung wurde nunmehr rasch mit 1 % Kalilauge ausgeschüttelt der Äther mit Wasser vom Kali befreit und abgezogen. Es hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die in der Kälte eine weiße Masse absetzte und verseift Zimtsäure lieferte:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 72.86	72.97 %
H = 5.35	5.41 %

Durch längeres Stehenlassen der öligen Flüssigkeit bei niedriger Temperatur werden schließlich farb- und geruchlose Kristalle erhalten, die umkristallisiert und getrocknet bei 44° schmolzen, verseift Zimtsäure und Zimtalkohol lieferten und sich durch die Analyse als Styracin (Styrylester) erwiesen:

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2$
C = 82.00	81.82 %
H = 6.26	6.06 %

Die ölige, von den Kristallen abgegossene Flüssigkeit lieferte nach Behandeln mit Alkohol noch weitere Styracinkristalle, gab aber auch nach Abscheidung alles Styracins bei der Verseifung Zimtsäure, so-

daß wohl ein weiterer Zimtsäureester, vielleicht Zimtsäurephenylpropylester, vorliegt, der ja zum Styracin, dem Zimtsäure-Zimtester, in naher Beziehung steht:

Styracin . . . . $C_6H_5CH=CH \cdot CO - O \cdot CH_2CH=CH \cdot C_6H_5$.
Zimtsäurephenylpropylester . . $C_6H_5CH=CH \cdot CO - O \cdot CH_2CH_2CH_2C_6H_5$

Damit würde auch die Unmöglichkeit den Ester unzersetzt überzutreiben stimmen.

Die riechende Substanz des Harzes, das ja keineswegs nur nach Vanillin riecht, wäre also immer noch nicht gefunden, denn Miller gibt an, daß der Zimtsäurephenylpropylester fast geruchlos ist und auch das reine Styracin besitzt keinen Geruch, was ich hier, verschiedene Bemerkungen der Literatur berichtigend, bemerken möchte.

Die riechende Substanz resp. die riechenden Substanzen sind also sowohl bei der Benzoë wie beim Acaroid noch aufzusuchen. Ich habe daraufhin gerichtete Untersuchungen nicht unternommen.

Die beim Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit 1% Kalilauge erhaltene alkalische Lauge ließ auf Zusatz einer Säure eine neutrale Substanz fallen, die in Wasser geschmolzen, sich in glänzend-goldgelbe Fäden ausziehen ließ, also ganz den Charakter der Resine und, da sie die Benzaldehydreaktion gab, ganz den eines Zimtsäureresins zeigte. Die Substanz wurde daher der Verseifung unterworfen. Wir lösten sie in Kalilauge und leiteten Wasserdämpfe hindurch, unterbrachen jeden Tag die Verseifung, schieden mit Salzsäure ab, filtrierten heiß, lösten die durch heißes Wasser von anhängender Säure befreite Abscheidung von neuem und verseiften weiter. Dies wurde mit immer konzentrierterer, schließlich mit alkoholischer Kalilauge so lange fortgesetzt, bis die Fällung pulverig ausfiel und keine Benzaldehydreaktion mehr gab. Die tägliche Abscheidung wurde vorgenommen, um die bei längerem Erhitzen mit Alkalien unvermeidlichen Zersetzungen der abgespaltenen Säuren zu verhindern. Die saure Lösung schüttelten wir nach dem Erkalten sofort mit Äther aus, sammelten die Ausschüttelungen und zogen den Äther ab. Das zurückbleibende Säuregemisch wurde entfärbt, umkristallisiert und mit Chloroform behandelt. In Lösung ging eine Säure, die bei 133° schmolz, alle Zimtsäurereaktionen gab und analysiert:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 72.86	72.97%
H = 5.29	5.41%

sich denn auch als Zimtsäure erwies. Die Menge der gebundenen Zimtsäure beträgt 0.6 %.

Die in Chloroform nicht lösliche Säure schmolz nach dem Umkristallisieren bei 206 °, zeigte alle Reaktionen der Parakumarsäure und lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_3$
C = 65.59	65.85 %
H = 4.96	4.89 %

Es war Paracumarsäure. Die Menge der gebundenen Paracumarsäure beträgt 7 %. Aus dem Harz läßt sich also ohne Schwierigkeit 11 % Parakumarsäure isolieren.

Der bei der Verseifung abgespaltene Paarling der eben erwähnten Säuren wurde in der üblichen Weise gereinigt und aschefrei gemacht. Er bildete ein hellbraunes Pulver, das zwar mit Eisenoxydsalzen und Kaliumpyrochromat keine Fällungen gab, sondern sich nur damit dunkler färbte, auch erst durch Einleiten von Salzsäuregas sich schwärzte, trotzdem aber von mir doch zu den Resinotannolen im weiteren Sinne gestellt und Xanthoresinotannol genannt wurde. Dasselbe ist löslich in Methyl-, Äthyl- und Amyl-Alkohol, Essigäther, Eisessig, Kalilauge, Aceton, Phenol, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{43}H_{46}O_{10}$
C = 71.79	71.47 %
H = 6.19	6.37 %

Man kann daher dem Xanthoresinotannol die vorläufige Formel $C_{43}H_{46}O_{10}$ geben.

Das in der gewöhnlichen Weise mit Benzoylchlorid dargestellte Benzoylderivat des Xanthoresinotannols war nicht löslich in den drei Alkoholen, Eisessig und verdünnter Kalilauge, auch nicht in Äther, löste sich jedoch in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Essigäther und Petroläther, verhielt sich also fast umgekehrt wie das Tannol. Es gab wiederholt aus Aceton mit Wasser gefällt und mit Alkohol und warmem Wasser ausgewaschen, folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{43}H_{45}O_{10} \cdot C_6H_5CO$
C = 72.43	72.63 %
H = 5.89	6.06 %

Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr bei 180 ° ließ sich ein Acetylderivat darstellen, das in der

gewöhnlichen Weise gereinigt wurde. Es löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das Benzoylderivat, ist aber auch in Eisessig löslich.

Da bei der Verseifung des Resins einerseits Xanthoresinotannol, andererseits Parakumarsäure und Zimtsäure auftreten, so erscheint die Annahme berechtigt, daß das Resin aus Parakumarsäure-Xanthoresinotannolester: $C_6H_4(OH)CH{=}CH \cdot CO{-}O{-}C_{43}H_{45}O_9$ und Zimtsäure-Xanthoresinotannolester: $C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO{-}O{-}C_{43}H_{45}O_9$ besteht. Berechnet man die gefundene Menge Parakumarsäure auf den Tannolester, so müßte man, da das Molekulargewicht der Parakumarsäure 164, das des Xanthoresinotannols nach der angenommenen Formel 722 beträgt, bei der Verseifung auf 7,0 Parakumarsäure 30.8 Tannol erhalten. Man erhält aber tatsächlich 80 Xanthoresinotannol. Nun mag ja freilich ein Teil der Paracumarsäure bei der umständlichen Reinigung verloren gehen, ein anderer Teil muß jedoch bei der energischen Verseifung mit Wasserdampf in alkalischer Lösung zersetzt werden. Das Auftreten von Fettsäuren hierbei, sowie eines eigenartig hypnonartig riechenden Körpers im Destillate (der leider nicht zu fassen war) läßt das letztere wahrscheinlich erscheinen. Ferner glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, daß ein Teil des Xanthoresinotannols frei, d. h. nicht an aromatische Säuren gebunden im Harze vorkommt, wie ich ähnliches auch bei anderen Harzen beobachtete.

Bemerkenswert ist, daß auch im Acaroid die gleichen Säuren im freien wie im gebundenen Zustande vorkommen, so daß man wohl auch hier zu der Annahme berechtigt ist, daß die freien erst nachträglich aus den Estern abgespalten wurden, das Primäre also die Harzester waren.

Eine Methoxylgruppe konnte im Xanthoresinotannol nicht nachgewiesen werden.

Die Zinkstaubdestillation, im Wasserstoffstrome ausgeführt,[1]) lieferte eine fluoreszierende braune Flüssigkeit, die nach Karbolsäure roch. Sie wurde in Äther gelöst und diese Lösung zur Entfernung der Phenole mit 1% Natronlauge geschüttelt. Die alkalische Lösung mit H_2SO_4 zerlegt und mit Wasserdampf destilliert lieferte ein Destillat, in dem sich Phenol nachweisen ließ, welches durch seine Reaktionen identifiziert wurde. Die fluoreszierende ätherische Lösung

[1]) Die Ausbeuten an Destillationsprodukt werden erheblich besser, wenn man den Zinkstaub des Handels zunächst durch Schlämmen von oberflächlich anhaftendem Zinkoxyd befreit, dann in Wasser verteilt, vorsichtig gerade so viel HCl zusetzt, daß eben eine Wasserstoffentwicklung beginnt, und dann rasch mit Wasser wäscht.

wurde vom Äther befreit und dann fraktioniert, es ging bis 80° eine wasserhelle, bis 90° eine schwachgelbe, bis 160° eine dunkelgelbe, bis 235° eine braune Flüssigkeit über. Im Kolben blieb ein fester, schwarzer Rückstand. Die Fraktionen wurden wieder vereinigt, in Äther gelöst und mit metallischem Natrium einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann der Äther abgezogen und nochmals fraktioniert. Es ging bis 180° eine farblose lichtbrechende Flüssigkeit über, desgleichen von 81—111°, der Rest destillierte über 200° über. In der ersten Fraktion (bis 81°) wurde Benzol gefunden, das in Nitrobenzol und Anilin übergeführt und so identifiziert wurde. Fraktion 2 (bis 111°) enthält Toluol, ließ sich demnach durch Chromsäuregemisch in Benzoësäure (Schmp. 121°) überführen. Aus Fraktion 3 kristallisierte nichts aus. Da in ihr wegen des eigenartigen Geruches Naphtalin vermutet wurde, behandelten wir sie mit Salpetersäure, um das Naphtalin in Phthalsäure überzuführen. Es fiel denn auch beim Verdünnen mit Wasser ein weißer Niederschlag, der von den sich oben abscheidenden Schmieren getrennt und durch Erhitzen auf 150° anhydrisiert wurde. Nunmehr, behufs Überführung des Phthalsäureanhydrites in Fluorescein mit Resorcin auf 200° erhitzt und mit alkalischem Wasser ausgezogen, wurde eine Lösung erhalten, die in der Tat Fluorescein enthielt, wie durch die Reaktionen und die Spektralanalyse nachgewiesen wurde. Damit war die Anwesenheit von Naphtalin in der dritten Fraktion erwiesen.

Salpetersäure führt das Xanthoresinotannol glatt in Pikrinsäure über, die bekanntlich 1799 von Lichtenstein gerade gelegentlich der Behandlung des Acaroid mit HNO_3 aufgefunden wurde. Damit ist der Körper gefunden, dem das Acaroid die Eigenschaft verdankt, eines der besten Ausgangsmaterialien für die Pikrinsäuredarstellung zu sein, zu welchem Zwecke es schon Stenhouse 1846 empfahl. Sehr interessant ist ferner das Auftreten eines kristallisierenden Körpers, der die Eigenschaften und den Schmelzpunkt (206°) der Paracumarsäure besaß unter den Produkten der Oxydation des Xanthoresinotannols mittels Natriumsuperoxyd.

Es wäre deshalb von besonderem Interesse gewesen, die Oxydationsprodukte der Kalischmelze des Tannols kennen zu lernen, aber weder die gewöhnliche Kalischmelze noch Erhitzen mit Kali im Rohr auf 200° wirkte bemerkbar auf das Tannol ein (es ließen sich wenigstens keine Produkte fassen), so daß wir die Produkte, welche Hlasiwetz beim Verschmelzen des ganzen Harzes erhielt, nämlich Protocatechusäure, Paraoxybenzoësäure und Resorcin wohl ausschließlich auf Rechnung der gebundenen und freien Säuren — Zimtsäure und Paracumarsäure — sowie der den Harzkörper begleitenden Ester —

Styracin und Zimtsäurephenylpropylester (?) — und Aldehyde — p-Oxybenzaldehyd und Vanillin — setzen dürfen. Wir sind dazu umsomehr berechtigt, als es bekannt ist, daß Protocatechusäure bei der Kalischmelze des Vanillins und einiger Oxybenzoësäuren entsteht, daß sich bei der Kalischmelze der Zimtsäure Benzoësäure und der p-Oxyzimtsäure (Paracumarsäure) p-Oxybenzoësäure bildet.

b) Rotes Acaroid.

Das rote Acaroid (Nuttharz, Erdschellack) wird von Xanthorrhoea australis R. Br. abgeleitet, aber auch X. Tateana und X. arborea liefern wohl rotes Acaroid. Endlich war auch das Harz, welches ich auf den Blattbasen von X. quadrangularis fand, deutlich rubinrot gefärbt.

Bei Betrachtung mit dem Mikroskope findet man in diesem Harze keine Kristalle, nur das Harz vom X. australis soll „kleine Mengen doppelbrechender Substanz" enthalten (Wiesner).

Pflanzenreste, ja ganze Partien verharzter Gewebe sind reichlich zu finden. (Vgl. auch oben S. 246.)

Die Untersuchung wurde in der gleichen Weise wie beim gelben vorgenommen. Ich verweise auf das dort angeführte.

Die wie oben angegeben isolierte freie Säure (1 %) des Harzes betragend) war in Chloroform unlöslich, schmolz bei 206° und lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_9H_8O_3$
C = 65.70	65.85 %
H = 5.02	4.89 %

Es war Paracumarsäure. Zimtsäure fehlte dem roten Acaroid, so daß Vorhandensein bez. Fehlen von Zimtsäure ein gutes Unterscheidungsmittel der beiden Acaroide ist.

Von Aldehyden wurde der bereits von Bamberger aufgefundene Paraoxybenzaldehyd gleichfalls nachgewiesen, kein Vanillin.

Das nur sehr schwach aromatische rote Acaroid enthielt keine flüssigen Ester und die alkalische Lösung gab an Äther nur eine geringe Spur eines nach Zimtöl riechenden Körpers ab.

Das Resin wurde in der üblichen Weise in alkalischer Lösung mit Wasserdampf verseift. Hierbei wurde eine Säure erhalten, die gereinigt bei 206° schmolz und analysiert folgende Zahlen gab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_9H_8O_3$
C = 65.83	65.85 %
H = 4.90	4.89 %

Es war also Paracumarsäure.

Auch hier roch das Destillat wie beim gelben Acaroid aromatisch und gab an Äther eine ölige Flüssigkeit ab. Dieselbe lieferte in Natriumkarbonatlösung mit Hydroxylamin (unter Zusatz von etwas Alkohol) behandelt, nach dem Ausfällen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther einen sehr schön kristallinischen, stickstoffhaltigen Körper, der bei 130° schmolz und als ein Ketoxim erkannt wurde: es schied beim Zerlegen eine kleine Menge eines aromatisch riechenden Körpers von Ketoncharakter ab. Dies Keton entstand sowohl bei der wässerigen wie bei der alkoholischen Verseifung.

Wurden 5 Ko. Harzester der Verseifung mit Wasserdampf allein unterworfen, so fand sich im Destillate neben diesem Keton noch Benzoësäure, die durch Sublimation gereinigt durch ihre Reaktionen und den Schmelzpunkt identifiziert werden konnte. Ich glaube nun nicht, daß diese Säure neben der Paracumarsäure harzesterbildend im roten Acaroid auftritt. Sie ist wohl ebenso wie das Keton ein erst in der Reaktion entstehendes Produkt. Daß sich aus der Paracumarsäure diese beiden Körper bei Behandlung mit gespanntem Dampf abspalten können, ist wenigstens nicht ganz unmöglich. Eine andere Möglichkeit wäre die, daß eine gepaarte Paracumarsäure esterbildend im Resin auftritt.

Der zweite Paarling des Harzesters war auch hier ein Tannol, welches von uns mit dem Namen Erythroresinotannol belegt wurde. Es wurde durch wiederholtes Fällen gereinigt und bildete ein braunes Pulver, das sich in den gleichen Lösungsmitteln wie das Xanthoresinotannol löste. Die alkoholische Lösung wurde durch Eisenchlorid braunschwarz, durch Kalipyrochromat braunrot gefärbt, Bleiacetat gab eine bräunliche Fällung. Es lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{40}H_{40}O_{10}$
C = 70.84	70.59 %
H = 5.84	5.88 %

Man kann ihm also die vorläufige Formel $C_{40}H_{40}O_{10}$ geben.

In der gewöhnlichen Weise benzoyliert wurde ein Benzoylderivat erhalten, welches unlöslich in Äthyl- und Methylalkohol, Petroläther und verd. Kalilauge war, sich dagegen leicht in Chloroform, Benzol, Toluol, Aceton und Essigsäure löste. Es lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{40}H_{39}O_{10} \cdot C_6H_5CO$
C = 71.99	71.93 %
H = 5.58	5.62 %

Dem Benzoyl-Erythroresinotannol kann man also die Formel $C_{40}H_{39}O_{10} \cdot C_6H_5CO$ geben.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 180° im Rohr acetyliert wurde ein Acetylderivat erhalten, das sich in den gleichen Lösungsmitteln wie das Benzoylderivat löste und folgende Analysenzahlen lieferte:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{40}H_{39}O_{10} \cdot CH_3CO$
C = 69.58	69.79 %
H = 5.83	5.83 %

Dem Acetyl-Erythroresinotannol kann man also die Formel $C_{40}H_{39}O_{10} \cdot CH_3CO$ geben und das Erythroresinotannol folgt also der allgemeinen Regel, daß die Tannole Alkohole sind und ein Hydroxyl im Molekül enthalten. Man kann seine Formel also schreiben: $C_{40}H_{39}O_9OH$.

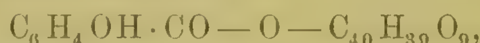
Vergleicht man seine Formel mit der des Xanthoresinotannols, so zeigt sich, daß das letztere ein Homologes des Erythroresinotannols ist.

$$\begin{aligned} \text{Xanthoresinotannol} &= C_{43}H_{46}O_{10} \\ \text{Erythroresinotannol} &= \underline{C_{40}H_{40}O_{10}} \\ & C_3\ H_6 \quad = 3\,CH_2. \end{aligned}$$

Das Xanthoresinotannol enthält $3\,CH_2$ mehr als das Erythroresinotannol.

Salpetersäure führte das Erythroresinotannol in Pikrinsäure über. Die Zinkstaubreduktion lieferte, in der oben beim Xanthoresinotannol angegebenen Weise ausgeführt, Phenol und (in der ersten Fraktion der Kohlenwasserstoffe) Benzol.

Wir dürfen auch hier annehmen, daß die Hauptmasse des Harzes (85 %) aus einem Harzester besteht und zwar aus dem Paracumarsäure-Erythroresinotannolester:



$$C_6H_4OH \cdot CO - O - C_{40}H_{39}O_9,$$

der von freier Paracumarsäure und dem Paraoxybenzaldehyd begleitet wird. Zimtsäure fehlt. Sie findet sich weder frei noch gebunden im roten Acaroid. Auch hier also bestätigt sich die Regel, daß als freie Säuren in den Harzen nur solche vorkommen, die auch in Esterbindung darin sich finden. Das Vorkommen von p-Oxybenzaldehyd neben p-Cumarsäure erinnert an das Vorkommen von Benzaldehyd neben Benzoësäure in der Sumatrabenzoë.

c) Andere Acaroidsorten.

Bereits oben ist erwähnt worden, daß die Acaroide sämtlich durch ihren Gehalt an Paracumarsäure charakterisiert sind, daß ferner der Typus der gelben Acaroide dadurch ausgezeichnet ist, daß sich in ihnen neben Paracumarsäure auch noch Zimtsäure findet, die dem Typus des roten fehlt. Es war nun interessant, eine Anzahl von als „Acaroid“ bezeichneter Harzdrogen, die ich Prof. v. Vogl, Prof. Klein und Ferd. v. Müller verdanke, darauf zu prüfen, ob dieselben überhaupt zu den Acaroiden gerechnet werden können und, wenn ja, zu welcher Gruppe.

Das Resultat ist folgendes:

Drei Muster (1—3) wurden ausgeschieden, da dieselben als Kino, Eucalyptusharz und Drachenblut erkannt wurden.

4. Resina lutea, bezeichnet „von Xanthorrhoea hastile, Neuholland“	enthält Zimtsäure und Paracumarsäure
5. Res. lutea nov. Belgii (aus Martius Sammlung)	Desgl.
6. Res. lutea „von Xanthorrhoea arborea R. Brown“ aus Neuholland	Desgl.
7. Res. lutea nov. Belg. (von Dittrich)	Desgl.
8. Res. acar. „von Xanthorrhoea Preissii Endl.“ aus dem Phytolog. Museum in Melbourne von Ferd. von Müller	Desgl.
9. Res. acar. „von Xanthorrhoea australis R. Br.“ aus Australien von der Wiener Weltaustellung 1873	enthält wenig Paracumarsäure und keine Zimtsäure

Das Destillat, erhalten bei der Verseifung von 5., roch nach Geraniol, das aus 8. (Xanthorrhoea Preissii) dargestellte Resinotannol gab mit Eisenchlorid nicht nur eine dunklere Färbung, sondern einen schwarzen Niederschlag. Das neuerdings im Handel auftauchende westindische Acaroid habe ich nicht gesehen. In Westindien kommen Xanthorrhoeen nicht vor, vielleicht werden sie aber dort kultiviert. Es soll Cinnameïn und ein Resinotannol enthalten.[1])

6. Palmen-Drachenblut.

Das Palmendrachenblut ist das Harz der Früchte von Calamus[2]) (Daemonorops) Draco Willd., einer auf den Sundainseln (spez. Sumatra),

[1]) Chem. and Drugg. 51 (1897) Henriques, Chem. Rev. 5 (1898) S. 13.

[2]) Calamusarten habe ich in meinen Indischen Heil- und Nutzpflanzen, Taf. 103—105 abgebildet.

den Moluccen und in Hinterindien heimischen Palme. Es ist das einzige Drachenblut, das jetzt noch im Handel Bedeutung hat. C. Draco ist eine Klimmpalme. Die zu großen Infloreszenzen vereinigten einsamigen Panzerbeeren besitzen etwa Haselnußgröße und zeigen in der Fruchtschale eine große Zahl gelblicher Schuppen und ein rotbraunes schmales Fruchtfleisch. In letzterem scheint die Harzbildung, deren Verlauf unbekannt ist, zu erfolgen. Sekretbehälter sind nicht vorhanden. Das gebildete Harz dringt dann in Tropfenform zwischen den Schuppen hindurch. Die Harztröpfchen werden abgesammelt direkt in den Handel gebracht (Sanguis Draconis in lacrymis) oder zu 2—4 cm großen Kugeln zusammengeknetet und diese in Monocotylenblätter gehüllt (Sang. Drac. in granis). Darauf werden die Früchte in Wasserdampf oder wohl auch über freiem Feuer erhitzt. Die bei dieser Behandlung austretenden Harzmassen werden für gewöhnlich noch warm zu Stangen geformt (S. drac. in baculis), die in die Blätter von Licualaarten (L. nana Bl. und L. elegans Bl.) gehüllt und mit Rotangstreifen umwunden werden. Aus dem schlechtesten durch Auskochen der Früchte gewonnenen Harze formt man auch Kuchen.

Bisweilen verfährt man auch in der Weise, daß man die Früchte erst dann vom Baume löst, wenn das ausgetretene Harz erhärtet ist. Man bringt sie alsdann in Säcke und schüttelt diese kräftig. Das abgefallene Harz wird abgesiebt, durch Wärme geschmolzen und zu Kugeln oder Stangen geformt.

In den Indischen Heil- und Nutzpflanzen berichte ich über Drachenblut folgendes: „Das indische Drachenblut stammt bekanntlich von einem Rottan, Daemonorops Draco Bl. (auf Malaiisch Djernang, Djerenne in Makassar). Ich sah solches in schönen Stücken in Singapore und erfuhr dort, daß das Dragons-Blood besonders an der Ostküste Sumatras, von Djambie, Palembang und Siak dahin gelangt und daß man es im Handel oft in großen Krusten von 15—20 Katties (1 Kattie = 617.6 g) antrifft, von denen die beste, sogenannte Preniasorte, das direkt ausgeflossene, die zweite, schlechtere Sorte das durch Auskochen der Früchte gewonnene Harz darstellte. Außer in Lumps (= Klumpen) findet man aber das Drachenblut auch in Reeds, d. h. den charakteristischen, in Palmblattstreifen gehüllten Stengeln, die nach den von mir eingezogenen Erkundigungen aus den gepulverten Klumpen durch Kneten hergestellt werden."

Unter dem Mikroskop zeigt das Drachenblut keine Kristalle, wohl aber zahlreiche Gewebsreste, die ausnahmslos zur Fruchtschale gehören — Bastzellen, Sclereïden, Gefäße.

Melandri[1]) löste das Drachenblut mit Schwefelsäure einerseits und Salzsäure andererseits und goß die Solution in Wasser ein. Er hielt das ausfallende Produkt für eine Verbindung der betreffenden Säure mit dem Drachenblut, also für einen Ester und sprach schließlich diese Verbinduug für ein Alkaloid an: „Draconin, Dracenin oder Dracin".

Herberger[2]) fand im Körnerdrachenblut: 90,7 Proz. amorphes, saures Harz, 3,0 Proz. Benzoësäure, 3,7 Proz. Calciumphosphat, 2,0 Proz. fette Substanz, 1,6 Proz. Calciumoxalat. Das sauer reagierende, amorphe Harz benannte er Draconid. Die alkoholische Lösung wird nach H. durch verschiedene Metallsalze rot und violett gefällt. Auch H. hielt die aus der Lösung des Harzes in Schwefel- oder Salzsäure mit Wasser ausfallende Verbindung für einen Ester der betreffenden zum Lösen verwendeten Säure.

Johnston[3]) stellte für das durch Lösung in Äther gereinigte Drachenblut die Formel $C_{20}H_{20}O_4$ auf. Dobbie und Henderson untersuchten zahlreiche Sorten, auch solche, die von Euphorbiaceen herstammten und fanden Benzoësäure und Zimtsäure. Für das gereinigte rote Harz stellten sie die Formel $C_{18}H_{18}O_4$ auf. Glénard und Bondault[4]) untersuchten die Produkte der trockenen Destillation und erhielten ein leichteres und ein schwereres Öl, letzteres sauer reagierend. Sie benannten das leichtere Öl (sp. Gew. 0,877, Sdp. 125—127°) Dracyl und stellten Chlordracyl $C_{16}H_6Cl_4$ dar. Das Dracyl selbst hatte die Formel $C_{16}H_{10}$. Mit Salpetersäure erhielten sie ein nach Bittermandelöl riechendes Produkt, welches an Wasser Dracylsäure abgab, resp. deren Nitroverbindung $C_{16}H_{12}O_4N_2O_4$. Ebendieselben[5]) destillierten das Dracyl mit Wasserdämpfen über Kali und erhielten so reines Dracyl, der Rückstand wurde Draconyl genannt. Ersteres $C_{14}H_{18}$, letzteres $C_{14}H_{14}$. Das Nitrodracyl roch nach Bittermandelöl, das Nitrodraconyl bildete eine weiße, käsige Maße. Blumenau[6]) fand bei der Oxydation des Drachenblutes mit konzentrierter Salpetersäure Oxalsäure, mit verdünnter Salpetersäure ein Produkt, das er Benzoësalpetersäure nannte. Willbrand und Beilstein[7]) haben die von Glénard und Bondault gefundene Dracylsäure, resp. deren Nitroverbindung einer näheren Untersuchung unterworfen und konstatiert, daß dieselbe eine der Paranitrobenzoësäure isomere Verbindung sei und direkt aus Toluol und Salpetersäure entstehe. Den Rückschluß, daß diese Paranitrobenzoësäure das Vorhandensein von Toluol in den Produkten der trockenen Destillation beweist, zogen diese Forscher nicht. Blyth und Hoffmann wiesen 1844 nach, daß Dracyl und Draconyl, wie es Glénard und Bondault beschrieben hatten, identisch sei mit Metastyrol und Toluol, bestätigten somit die Arbeit von Willbrand und Beilstein, welche die Nitrodracylsäure für identisch mit Nitrobenzoësäure hielten. Hlasiwetz und Barth[8]) fanden

[1]) Brandes Archiv 1828 Bd. XXV S. 193, Nuovi saggi della Ces. Ac. d. Scienz. d. Padova.

[2]) Buchners Report. Bd. XXXVII S. 117 u. Bd. XL S. 138.

[3]) Philos. Transakt. 1839 p. 134 und Journal f. prakt. Chemie Bd. XXVI S. 145.

[4]) Archiv d. Pharm. 1844, 39, 324.

[5]) Archiv d. Pharm. 1845, 43, 347.

[6]) Archiv d. Pharm. 1865, 123, 285 und 1849, 57, 324.

[7]) Archiv d. Pharm. 1865, 123, 285.

[8]) Archiv d. Pharm. 1866, 127, 163.

bei der trockenen Destillation des Stangendrachenblutes Metastyrol C_8H_8, Toluol und Benzoësäure, ein weiterer Beweis, daß Dracyl, Draconyl und Dracylsäure nur unreines Metastyrol, Toluol und Benzoësäure waren. Die Kalischmelze lieferte Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Benzoësäure und Phloroglucin. Gelegentlich der Identifizierung des Dracyls, Draconyls und der Dracylsäure mit Metastyrol, Toluol und Benzoësäure sprach Flückiger die Vermutung aus, daß die bei der trockenen Destillation von Glénard und Bondault erhaltenen sauren Anteile — von ihnen als schwereres Öl bezeichnet — Phenole und zwar Phenol und Pyrogallol seien. Boetzsch fand bei der Reduktion des Drachenblutes mit Zinkstaub Styrol, Toluol, Äthylbenzol, sowie verschiedene näher charakterisierte, flüssige Verbindungen. Flückiger und Herberger[1]) wiesen Benzoësäure nach, nicht aber Zimtsäure, entgegen Dobbie und Henderson, welche Zimtsäure fanden. Hirschsohn stellte (1877) eine Tabelle zur Identifizierung der einzelnen Sorten vermittelst der Metallsalzfällung und ihrer Farbe auf. Lojander[2]) hat alle Sorten sowohl in ihrer geschichtlichen Entwicklung, als auch Abstammung und Gewinnung beschrieben, Er berichtet zunächst über Ostindisches Drachenblut von Daemonorops Draco Blume. Diesem stellt er gegenüber die Dracaenadrachenblute von:

Dracaena Draco L. (Canarische Inseln und Madeira),
Dracaena Ombet Kotschy et Peyritzsch (Ägypten).
Dracaena Cinnabari Balfour fil. (Sokotra).

Die chemische Zusammensetzung wird von folgenden Sorten abgehandelt: Canarisches Drachenblut (Dracaena Draco L.). Drachenblut von Dracaena schizantha Baker. Palmendrachenblut von Daemonorops Draco Bl. und Socotrinisches Drachenblut von Dracaena Cinnabari B. f.

Die socotrinische Sorte untersuchte Lojander selbst näher und fand den Schmelzpunkt bei 70°. Es war unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Für das gereinigte rote Harz akzeptiert er die schon früher aufgestellte Formel $C_{18}H_{18}O_4$.

Als Bestandteile des socotrinischen Drachenblutes gibt er an reines Harz 83,35, Gummi 0,7, in CS_2 löslich 0,48. Pflanzenreste 12,0, Mineralstoffe 3,5.

Lojander gibt folgende Übersicht über die Drachenblutsorten:

I. Löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff:

1. Drachenblut von Daemonorops Draco.

$C_{18}H_{18}O_4$. Schmelzpunkt 80—120°. Enthält: Reines Harz 82%, Benzoësäure 3%, Zimtsäure, Mineralstoffe 6%.

Produkte der trockenen Destillation: Toluol, Styrol, Benzoësäure.

Produkte der Oxydation mit KOH: Phloroglucin, p-Oxybenzoësäure, Protocatechusäure, Benzoësäure, Essigsäure, Aceton, Oxalsäure.

[1]) Pharm. Journ. and. Transact. XIV p. 361.
[2]) Beiträge zur Kenntnis des Drachenblutes. Straßburg 1887.

Reduktion durch Zinkstaub: Toluol, Styrol, Äthylbenzol, $C_{11}H_{16}O$, $C_{13}H_{20}O$, $C_{16}H_{20}O_3$.

II. Unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

2. Drachenblut von Dracaena Cinnabari.

$C_{18}H_{18}O_4$. Schmelzp. 70°. Enthält: Reines Harz 85.35 %, Gummi 0.7 %, mit CS_2 ausziehbaren Stoff 0.48 %, Pflanzenreste 12 %, Mineralstoffe 3,5 %.

Produkte der trockenen Destillation: Kreosol, Guajacol, Pyrocatechin.

Produkte der Oxydation mit KOH: Resorcin, Phloroglucin, Pyrocatechin, Benzoësäure, Essigsäure.

Oxydation mit NaOH: Pyrocatechin und Phloroglucin.

Behandlung mit HNO_3: Picrinsäure, m-Nitrobenzoësäure.

3. Drachenbl. von Dracaena Draco.

$C_{18}H_{18}O_4$. Schmelzp. 60°.

4. Drachenbl. von Dracaena schizantha.

Schmelzp. 70°.

Das kanarische Drachenblut[1]) wird von Dracaena Draco, das westindische und südamerikanische von Pterocarpus Draco, das mexikanische von Croton Draco, das sokotrinische von Dracaena Cinnabari abgeleitet — also von Pflanzen sehr verschiedener Familien.

Das Palmendrachenblut, die einzige der Drachenblutsorten, die jetzt noch im Handel in Betracht kommt, habe ich mit den Herren K. Dieterich und Virchow untersucht.

Auf welche Sorte Drachenblut[2]) sich die älteren Analysen, z. B. die Melandris (1828), Herbergers (1831) u. a. beziehen, ist mit Bestimmtheit nicht mehr zu sagen. Von „näheren Bestandteilen" war bisher kein einziger festgestellt.

Die Methode, die wir bei der Untersuchung des Drachenblutes einschlugen, war etwas von der bei den übrigen Harzen benutzten verschieden.

Nachdem zunächst durch Destillation einer größeren Menge (2 Ko.) Harz mit gespanntem Dampf nachgewiesen worden war, daß flüchtige Substanzen z. B. Kohlenwasserstoffe, Öle oder dergl. nicht darin vorhanden waren und die Ausschüttelung der ätherischen Lösung mit sehr verdünntem Kali auch die Abwesenheit freier

[1]) In diesem fand K. Dieterich kein Dracoalban (Helfenberger Ann. 1903).

[2]) Tschirch und Dieterich, Ueber das Palmen-Drachenblut, Arch. d. Pharm. 1896, Heft 6.

Säuren, wie die Ausschüttelung mit Sulfitlauge das Nichtvorhandensein von Aldehyden dargetan hatte, wurde zunächst der Versuch gemacht, die Harzsubstanz durch Fällung aus indifferenten Lösungsmitteln zu zerlegen. Der Versuch gelang.

Löst man Drachenblut in Äther, so bleibt — neben ca. 18,4 % Pflanzenresten — ein brauner Körper zurück (0,33 %), der mittelst Alkohol von den Pflanzenteilen getrennt werden kann. Gießt man dann die ätherische Drachenblutlösung in Alkohol, so fällt ein reinweißer Körper aus (2,5 %), den wir Dracoalban genannt haben. Wird der nach dem Abziehen des Ätheralkohols übrig bleibende feste Harzrückstand mit Petroläther ausgezogen, so nimmt letzterer eine gelbliche, kolophoniumartige Masse auf (13,58 %), die den Charakter eines Resens besitzt und Dracoresen genannt wurde. Zurück bleibt bei dieser Behandlung ein prachtvoll rotgefärbter Körper, der die Eigenschaften eines Harzesters oder Resins zeigt, welches Dracoresin 58,86 % der Harzmasse ausmacht.

Das Drachenblut (ca. 2 Ko.) wurde nun zunächst im Percolator mit Äther erschöpft, der Äther zur Hälfte abgezogen und der Rückstand in absoluten Alkohol gegossen. Das Dracoalban fiel in weißen Flocken aus, die durch wiederholtes Waschen mit Alkohol, Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Kalilauge und Fällen mit angesäuertem Alkohol gereinigt wurden. Man kann auch das Harz direkt mit Petroläther ausziehen, der Dracoalban und Dracoresen aufnimmt, und durch Eingießen in Alkohol beide trennen oder das Harz mit wässerigem Kali ausziehen, den Rückstand in Äther lösen und die Lösung mit Alkohol fällen.

Das Dracoalban bildet ein farbloses, sehr leichtes Pulver, das bei 192—193° erweicht und dann (ca. bei 200°) unter Schwärzung sich zersetzt, aus keinem Lösungsmittel kristallisiert und sich in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, Toluol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Phenol löst, unlöslich dagegen in Essigäther, Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol, Eisessig und Kalilauge ist. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
C = 70.25	69.77 %
H = 11.69	11.63 %

Die Molekulargewichtsbestimmung mittelst Phenol ergab die Zahl 342.5. Die vervierfachte Formel verlangt 344. Wir können dem Dracoalban also die Formel $C_{20}H_{40}O_4$ geben.

Es ist völlig resistent gegen wässerige und alkoholische Kalilauge verschiedenster Konzentration in der Kälte und in der Siede-

hitze, ja selbst bei Behandlung im zugeschmolzenen Rohr (24 Stunden bei 180°) und wird weder von diesen noch von Mineralsäuren in bemerkbarer Weise angegriffen. Auch läßt sich dasselbe nicht acetylieren, liefert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin sowie mit Jodwasserstoffsäure keine Derivate bezw. Spaltungsprodukte und wird nur von schmelzendem Kali und Salpetersäure angegriffen. Schmelzendes Kali oxydierte zu Oxalsäure und Essigsäure und konz. Salpetersäure bildete ein Nitroderivat, das Nitrodracoalban, das durch Vermischen mit Wasser ausfiel. Dasselbe ist ein gelbes, in Alkalien und Alkohol lösliches Pulver, das aus alkalischer Lösung durch Säuren quantitativ ausfällt und analysiert folgende Werte gab:

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{37}O_4(NO_2)_3$
C = 50.10	50.06 %
H = 7.35	7.78 %
N = 9.05	8.79 %

Somit lag wahrscheinlich (C. stimmt nicht gut) ein Trinitroderivat, ein Trinitrodracoalban vor. Daß Polynitrierung eingetreten, zeigte auch die Untersuchung des durch Reduktion mit Zinn und Essigsäure dargestellten Reduktionsproduktes, des Amidodracoalbans. Dasselbe, ein basischer, in Kalilauge unlöslicher, in Säuren löslicher, mit Bleisalzen und Platinchlorid Fällungen gebender Körper, der auch ein Acetylderivat lieferte, zeigt nämlich die für Polyamine im Gegensatz zu Monaminen charakteristische Reaktion mit Eisenchlorid und gab die Isonitrilreaktion nicht.

Das durch Percolation des mit Sand gemischten Resin- und Resengemisches mittels Petroläther (s. oben) vom Resin abgetrennte Dracoresen wurde dann noch durch wässerige Kalilauge von den letzten Spuren anhängenden Resins befreit. Ein ganz dracoalbanfreies Dracoresen erhält man dadurch, daß man das Drachenblut mit Sand gemischt direkt mit Petroläther percoliert, den Auszug zur Trockne bringt und den trockenen Rückstand mit Alkohol aufnimmt. Dracoresen geht in Lösung, Dracoalban bleibt zurück. Von anhängendem Alkohol und Petroläther wird Dracoresen durch Wasserdampf befreit.

Dracoresen kristallisiert nicht, es schmilzt bei 74°, löst sich in allen Harzlösungsmitteln und auch in Petroläther, ist dagegen in Kalilauge jeder Konzentration unlöslich. Es wird von derselben und zwar sowohl von wässeriger wie von alkoholischer, auch bei längerem Sieden nicht angegriffen, ja selbst längeres Durchleiten von Wasserdämpfen verändert das Resen nicht. Es fällt unverändert wieder aus. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{13}H_{22}O$
C = 80.61	80.40 %
H = 10.68	11.34 %

Die Molekulargewichtsbestimmung mit Phenol ergab als Mittel aus 4 Bestimmungen 407. Die doppelte Formel verlangt 388. Es kommt ihm also wahrscheinlich die Formel $C_{26}H_{44}O_2$ zu.

Der Hauptbestandteil (56.86 %) des Harzes ist das Resin. Dasselbe wird in der oben angegebenen Weise: Lösen in Äther, Fällen mit Alkohol, Eindampfen, Extrahieren mit Petroläther aus dem Harze dargestellt. Es bildet ein rotes Pulver, das bei 72° schmilzt, löslich in Äther, Eisessig, Kalilauge, Phenol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, schwerlöslich in Chloroform, Benzol und Toluol, kaum löslich in Aceton, Amyl- und Methylalkohol, unlöslich in Essigäther und Petroläther ist.

Es wurde in der üblichen Weise in alkalischer Lösung durch Wasserdampf verseift, die Hydrolyse war nach 8 Tagen beendet. Die Verseifungsflüssigkeit wurde heiß mit Salzsäure gefällt, die sauren Laugen mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand erst durch Umkristallisieren, dann durch Sublimation gereinigt. Es resultiert eine farblose Säure vom Schmp. 121°, die die Zimtsäurereaktionen nicht, wohl aber alle Reaktionen der Benzoësäure gibt und verbrannt folgende Zahlen liefert:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_7H_6O_2$
C = 68.60	68.85 %
H = 5.00	4.92 %

Die Säure war Benzoësäure.

Durch Versetzen der Verseifungslauge mit einer Säure fällt das Tannol aus, das entsprechend der neuen Terminologie den Namen Dracoresinotannol erhielt. Es wird durch heißes Wasser von der anhängenden Benzoësäure und durch wiederholtes Fällen aus alkoholischer Lösung von anhängenden Aschebestandteilen befreit. Alsdann bildet es ein hellbraunes, in Alkohol, Kalilauge, Eisessig, Schwefelsäure leicht, in Äther schwer, in Essigäther und Petroläther unlösliches Pulver, das in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid einen braunschwarzen, mit Kalibichromat einen rotbraunen, mit Bleiacetat einen hellbraunen Niederschlag gibt. Die Lösung in H_2SO_4 ist rot.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4$
C = 70.28	70.07 %
H = 6.73	6.57 %

Man kann daher dem Dracoresinotannol die vorläufige Formel $C_{16}H_{18}O_4$ geben.

Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetylderivat.

Der Reduktion in saurer oder alkalischer Lösung gegenüber verhielt sich das Tannol indifferent. Mit konz. HNO_3 liefert es Pikrinsäure.

Bei der pyrogenen Zersetzung durch trockene Destillation wurde eine dunkelgefärbte aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten, aus der durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Kalilauge die Phenole abgetrennt wurden. Die vom Äther befreiten Kohlenwasserstoffe wurden fraktioniert. Die erste Fraktion (80—100°) war hell und enthielt Benzol, das durch seine Reaktionen identifiziert wurde, die zweite (100—120°), gleichfalls hell, enthielt Toluol und gab daher oxydiert Benzoësäure (Schmp. 120°), die dritte (140—150°) war etwas gefärbt und enthielt Styrol (nicht ganz sicher zu identifizieren) und Phenylacetylen, durch die Acetophenonbildung nachgewiesen. Die vierte Fraktion (200—220°) war dunkelgefärbt, roch stark nach Kreosot und reagierte auf Eisenchlorid mit grüner Farbe. In ihr scheint Guajacol und Kreosol vorzukommen. Die alkalische Phenollösung wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der letztere ließ einen Kristallbrei zurück. Derselbe wurde mit siedendem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Bleiacetat gefällt und die Bleifällung mit verdünnter H_2SO_4 zerlegt. Aus dem Filtrate kristallisierten bei 128° schmelzende Nädelchen, die sich durch ihre Reaktionen als Pyrogallol erwiesen. Die vom Bleiniederschlage (s. oben) abfiltrierte Lösung gab im Eisschrank ebenfalls Kristalle. Dieselben schmolzen bei 117° und zeigten alle Reaktionen des Resorcins. Die von den Kristallen abgesaugte Lauge gab an Äther Essigsäure ab und enthielt außerdem noch Phenol, das sich nach der Reinigung der Flüssigkeit durch seine Reaktionen identifizieren ließ. Auch Phloroglucin ließ sich in Spuren nachweisen.

Wir sind demnach berechtigt anzunehmen, daß das von Blyth und Hofmann sowie von Hlasiwetz und Barth bei der trockenen Destillation des Drachenblutes erhaltene Toluol (Dracyl Glenards und Bondaults) und Styrol resp. Metastyrol (Draconyl Glenards und Bondaults) dem Dracoresinotannol entstammt, die von Hlasiwetz und Barth bei der trockenen Destillation gefundene Benzoësäure jedoch aus dem Harzester abgespalten wurden.

Bei der Verseifung des Harzesters mit Wasserdampf bemerkt man das Auftreten eines eigenen, hypnonartigen Geruches, der bis zum Ende der Verseifung anhält, und auf dem Destillate schwimmen

ölige Tröpfchen. Das Destillat wurde daher mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgezogen und der Rückstand fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei ca. 200° über und bildete eine farblose, nach Acetophenon riechende Flüssigkeit. Dieselbe bildete mit salzsaurem Hydroxylamin erhitzt Nadeln, die, aus Petroläther umkristallisiert, bis 3 cm lang wurden, bei 59° schmolzen und sich als Acetophenonoxim ($C_6H_5CNOH \cdot CH_3$) erwiesen. Die gesamte Flüssigkeit wurde nunmehr in dies Oxim übergeführt, das letztere nach dem Umkristallisieren mit verd. Salzsäure wieder zerlegt und die abgetrennte Flüssigkeit fraktioniert. Es ging alles bei 200° über. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$
C = 79.80	80.00 %
H = 6.70	6.67 %

Die Substanz ist also Acetophenon.

Die bei der Verseifung des Resins übergehende Flüssigkeit ist demnach Acetophenon.

K. Dieterich, mit dem ich vorstehende Untersuchung anstellte, hat über die Entstehung des Acetophenons folgende Erwägungen angestellt:

Ehe ich zur Diskussion der Frage, wie sich das Acetophenon aus dem roten Harz bildet, übergehe, muß ich vorher einige Tatsachen anführen, welche für diese Diskussion von grundlegender Bedeutung sind:

I. Acetophenon tritt nur auf bei der Verseifung mit wässerigem Kali.

II. Acetophenon tritt nicht auf bei der Verseifung mit alkoholischem Kali.

III. In beiden Fällen resultiert Benzoësäure und Dracoresinotannol.

IV. Nach dem Ausfällen des Resinotannols und Entfernen der Benzoësäure mit Petroläther konnte ich nach Eindampfen der wässerigen Flüssigkeit, wie sie bei der Verseifung mit wässerigem Kali resultierte Spuren von Essigsäure nachweisen.

Die bei der alkoholischen Verseifung resultierende Flüssigkeit gab nach Abzug des Weingeistes gleichfalls und zwar stärkere Essigsäurereaktion.

V. Das sumatranische Drachenblut enthält keine Zimtsäure, auch keine Oxysäuren, wie sie beispielsweise im Acaroidharz (Zimtsäure und Oxyzimtsäure (Cumarsäure)) nebeneinander vorkommen.

Aus den sub I und II angeführten Tatsachen schloß ich, daß eine Verbindung im roten Harz vorhanden sein müßte oder gebildet

würde, welche ähnlich dem Acetessigester eine „Keton"-Spaltung mit wässerigem Kali und eine „Säure"-Spaltung mit alkoholischem Kali erleiden könne.

Da ich Benzoësäure und (nach sub IV erwähnter Untersuchung) bei der wässerigen Verseifung nur Spuren, bei der alkoholischen Verseifung hingegen deutliche Essigsäurereaktion erhalten hatte, so lag die Vermutung nahe, daß eine der Acetessigsäure analoge Verbindung, die Benzoylessigsäure, resp. deren Dracoresinotannolester vorliege. Die erhaltenen Tatsachen sprechen dafür. Sie zeigen eine analoge „Keton"- und „Säure"-Spaltung des Benzoylessigsäureesters, wie beim Acetessigester.

Der Benzoylessigsäure kommt die Formel zu:



$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH.$$

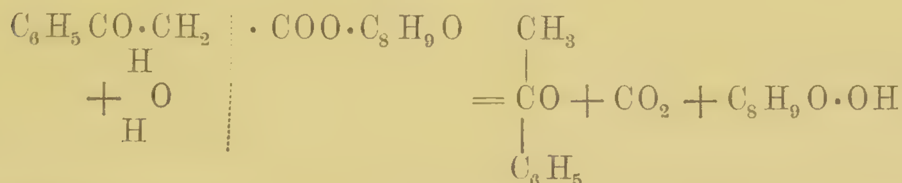
Ihrem Resinotannolester die Formel:



$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_8H_9O.$$

Die Spaltung mit wässerigem Kali läßt Acetophenon, Kohlensäure und den Harzalkohol erwarten, diejenige mit alkoholischem Kali Benzoësäure, Essigsäure und den Harzalkohol, wie folgende Formeln zeigen:

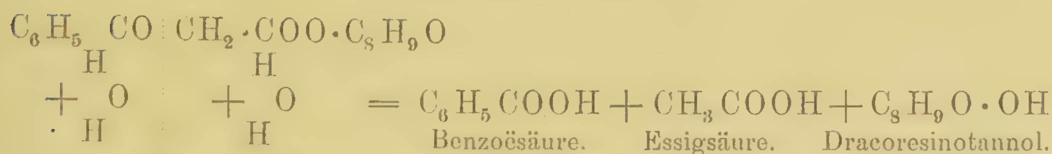
Ketonspaltung.



$$C_6H_5CO\cdot CH_2 \;\vdots\; \cdot COO\cdot C_8H_9O + \begin{matrix}H\\O\\H\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\C_6H_5\end{matrix} + CO_2 + C_8H_9O\cdot OH$$

Benzoylessigsäuredracoresinotannolester spaltet sich in Acetophenon, Kohlensäure und Dracoresinotannol.

Säurespaltung.

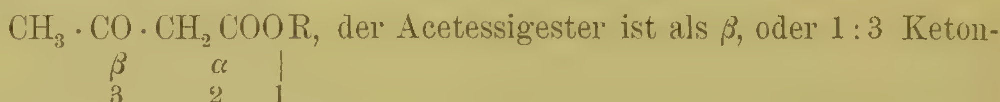


$$C_6H_5\;CO \;\vdots\; CH_2\cdot COO\cdot C_8H_9O + \begin{matrix}H\\O\\H\end{matrix} + \begin{matrix}H\\O\\H\end{matrix} = C_6H_5COOH + CH_3COOH + C_8H_9O\cdot OH$$

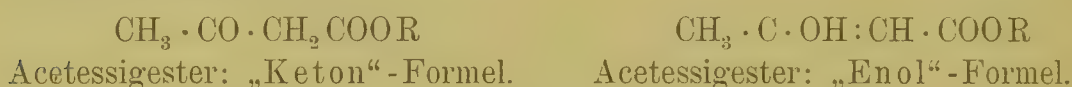
Benzoësäure. Essigsäure. Dracoresinotannol.

Diese Produkte wurden bei der wässerigen und alkoholischen Verseifung nach den sub I—IV beschriebenen Resultaten tatsächlich erhalten. Die wässerige Verseifung gab nur noch Spuren der zur Bildung von Acetophenon verwandten Essigsäure, die alkoholische Verseifung hingegen deutliche Essigsäurereaktion, das Reaktionsprodukt der „Säure"-spaltung.

Geht man nun wieder, die Analoga mit dem Acetessigester verfolgend, einen Schritt weiter und setzt an Stelle der „Keton"-Formel die „Enol"-Formel, so gelangt man zu einer sehr interessanten Beziehung zur Zimtsäure:



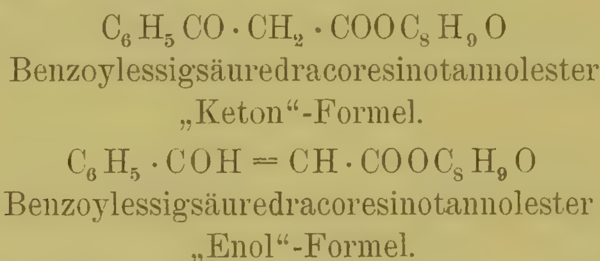
$CH_3 \cdot \underset{\underset{3}{\beta}}{CO} \cdot \underset{\underset{2}{\alpha}}{CH_2}\,\underset{\underset{1}{|}}{COOR}$, der Acetessigester ist als β, oder 1 : 3 Ketonsäure tautomerisationsfähig, d. h. die Ketonsäure geht durch Wanderung des labilen Wasserstoffs in eine ungesättigte Alkoholsäure über, erstere Form ist die „Keton"-Formel, letztere die „Enol"-Formel. Beim Natracetessigester ist es bekanntlich noch unentschieden, ob er Keton- oder Enol-Formel hat:



$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2\,COOR$ — Acetessigester: „Keton"-Formel.

$CH_3 \cdot C \cdot OH : CH \cdot COOR$ — Acetessigester: „Enol"-Formel.

Da die von mir angenommene Benzoylessigsäure, resp. deren Tannolester eine β oder 1 : 3 Ketonsäure ist, so ist sie ebenfalls tautomerisationsfähig, wie folgendes Schema zeigt:



$$C_6H_5\,CO \cdot CH_2 \cdot COO\,C_8H_9O$$

Benzoylessigsäuredracoresinotannolester
„Keton"-Formel.

$$C_6H_5 \cdot COH = CH \cdot COOC_8H_9O$$

Benzoylessigsäuredracoresinotannolester
„Enol"-Formel.

Es ist nun interessant zu sehen, daß man bei dieser „Enol"-Formel eine Zimtsäure, und zwar eine im aliphatischen Rest hydroxylierte Zimtsäure vor sich hat.

Während die Oxyzimtsäure-(Cumarsäure) kernhydroxyliert ist, ist die Oxydation bei dieser Verbindung in der Seitenkette erfolgt und eine Phenyl-β-monoxyacrylsäure resp. deren Ester gebildet worden. $C_6H_5 \cdot C \cdot OH = CH \cdot COOH \cdot (R)$.

Wie schon oben erwähnt, konnten wir keine Zimtsäure im sumatranischen Drachenblut nachweisen, während frühere Forscher dieselbe teils fanden, teils nicht finden konnten, die Ansichten also geteilt waren. Nimmt man nun an, daß in der Droge je nach den äußeren Verhältnissen — wie bei den meisten Harzen an der Luft eine Veränderung, meist eine Oxydation stattfindet — auch eine Oxydation der ursprünglich vorhandenen Zimtsäure im Drachenblut vor sich geht, so erklärt sich auch die verschiedene Ansicht der Forscher. Die einen hatten eine Droge vor sich, bei der die Oxydation noch nicht erfolgt war, erhielten also Zimtsäurereaktion, die andern hatten eine

Droge vor sich, bei welcher die Oxydation schon erfolgt war, erhielten also keine Zimtsäure. Dieser Fall läge auch beim sumatranischen Drachenblut vor. Ich hatte Zimtsäure nicht gefunden, erhielt aber Acetophenon, und das macht meine Vermutung wahrscheinlich, daß sich die ursprünglich vorhandene Zimtsäure oxydiert hatte und bei der Behandlung mit wässerigem Kali als tautomere Verbindung „Benzoylessigsäure“ auftrat und dann Acetophenon lieferte.

Eine weitere Anschauung über das Entstehen des Acetophenons wäre die, daß sich Essigsäure abspaltet zugleich mit Benzoësäure, und diese beiden in statu nascenti sich zu Benzoylessigsäure vereinigen. Die Abspaltung von Essigsäure gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß bei der Verseifung anderer Drogen, z. B. von Galbanum, auch Fettsäuren in geringer Menge erhalten wurden.[1]) Weiterhin spricht dafür, daß die Acetophenonbildung am Anfang der Verseifung beginnt und mit Ende derselben aufhört.

Ein analog ausgeführter Versuch durch Einleiten von Wasserdämpfen in eine alkalische Lösung von einem Essigsäureester und einem Benzoësäureester ergab aber keine Spur von Acetophenon.

Es erscheint mir diese Anschauung deshalb unhaltbar, und fielen bei dieser auch die interessanten Beziehungen zur Zimtsäure weg.

Eine weitere Frage ist nun die: Ist die ganze Menge des reinen roten Harzes der Dracoresinotannolester der aus der Phenyl-β-acrylsäure durch tautomere Umlagerung entstehenden Benzoylessigsäure oder ist auch Benzoësäureresinotannolester vorhanden?

Wäre die ganze Menge des roten Harzes Benzoylessigsäureester, so dürften außer Kohlensäure, Acetophenon und Resinotannol keine anderen Produkte auftreten. Der Berechnung nach liefern außerdem 100 g des Benzoylessigesters rund 40 g Acetophenon. Ich erhielt aus 400 g reinem Harz nur einige Gramm Acetophenon und außerdem die nicht zur Spaltung gehörige Benzoësäure. Es muß also eine sehr geringe Menge Benzoylessigsäure vorhanden sein und außerdem Benzoësäuredracoresinotannolester, welcher die auftretende Benzoësäure abspaltet. Daß Acetophenon zu Benzoësäure oxydiert würde und die erhaltene Säure auf Rechnung einer Acetophenonoxydation zu setzen wäre, ist schon durch die geringe Menge Essigsäure widerlegt, welche neben der Benzoësäure bei der „Säure“-Spaltung mit alkoholischem Kali auftritt. Der Berechnung nach müßten 100 g Benzoylessigsäure bei der Säurespaltung ca. 20 g Essigsäure liefern, es wurden aber nur sehr geringe Mengen erhalten, woraus sich ergibt, daß nur eine

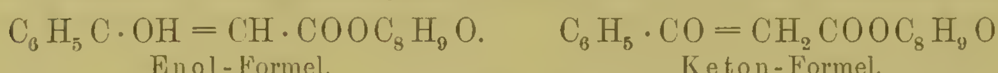
[1]) Tschirch und Conrady, Arch. d. Pharm. 1893.

sehr kleine Menge Benzoylessigsäure vorhanden ist und die Benzoësäure, welche nebenbei bei der Ketonspaltung auftritt, ebenso wie die große Menge Benzoësäure, welche bei der Säurespaltung erhalten wird, auf Kosten eines in größerer Menge im roten Harz vorhandenen Benzoësäuredracoresinotannolesters zu setzen ist.

Es besteht demnach das reine rote Harz des Drachenblutes wahrscheinlich aus dem in sehr geringer Menge vorhandenen Dracoresinotannolester der Oxyzimtsäure, welche durch Umlagerung in Benzoylessigsäure übergeht und zur größten Menge aus dem Dracoresinotannolester der Benzoësäure.

Folgende 3 Phasen würden wahrscheinlich bei der wässerigen Verseifung stattfinden.

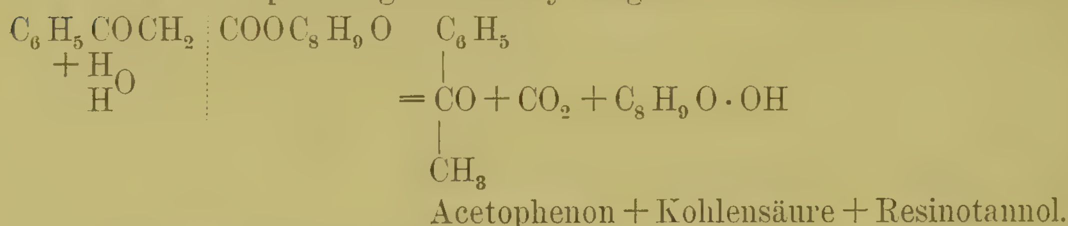
I. Umlagerung der Oxyzimtsäure: Phenyl-β-oxyacrylsäure in die tautomere Benzoylessigsäure resp. deren Dracoresinotannolester.



$C_6H_5C \cdot OH = CH \cdot COOC_8H_9O.$ $\qquad$ $C_6H_5 \cdot CO = CH_2COOC_8H_9O$

Enol-Formel. $\qquad$ Keton-Formel.

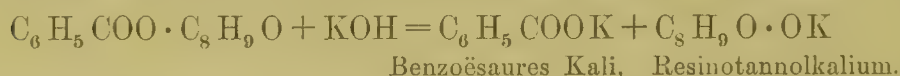
II. Ketonspaltung des Benzoylessigsäuredracoresinotannolesters:



$$C_6H_5COCH_2 \,\vdots\, COOC_8H_9O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + CO_2 + C_8H_9O \cdot OH$$

Acetophenon + Kohlensäure + Resinotannol.

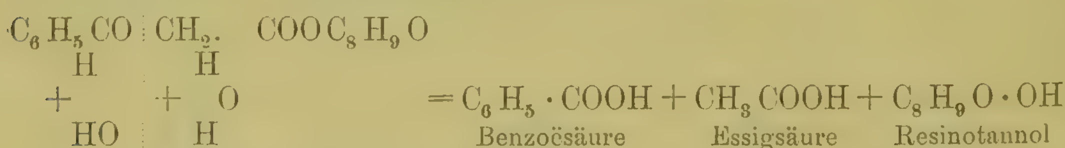
III. Verseifung des Benzoësäuredracoresinotannolesters:



$$C_6H_5COO \cdot C_8H_9O + KOH = C_6H_5COOK + C_8H_9O \cdot OK$$

Benzoësaures Kali, Resinotannolkalium.

Bei der Verseifung des roten Harzes mit alkoholischem Kali würden sich die Reaktionen I. und III. wiederholen, nur II. würde sich anders gestalten, da Säurespaltung eintritt:



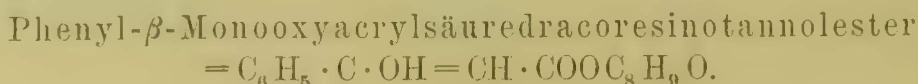
$$C_6H_5CO \,\vdots\, CH_2. \; COOC_8H_9O \quad \begin{matrix} H \\ + \\ HO \end{matrix} \quad \begin{matrix} H \\ + \; O \\ H \end{matrix} = C_6H_5 \cdot COOH + CH_3COOH + C_8H_9O \cdot OH$$

Benzoësäure $\qquad$ Essigsäure $\qquad$ Resinotannol

Das reine rote Harz des Drachenblutes besteht also aus:

Benzoësäuredracoresinotannolester $C_6H_5COOC_8H_9O$ und
Benzoylessigsäuredracoresinotannolester
$C_6H_5CO \cdot CH_2COOC_8H_9O$.

Letzterer ist wahrscheinlich in der Form der Oxyzimtsäure vorhanden:



Phenyl-β-Monooxyacrylsäuredracoresinotannolester
$= C_6H_5 \cdot C \cdot OH = CH \cdot COOC_8H_9O.$

Das aus den Rückständen nach der vollständigen Erschöpfung des Harzes mit Äther durch Extraktion mit Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther erhaltene ätherunlösliche Harz war rotbraun, reagierte nicht auf die Gerbstoffreagentien und war auch nicht bitter. Seine Menge ist gering (0.5 %). Es löst sich in Eisessig, Kali, Alkohol, Methyl- und Amylalkohol und Chloroform und ist unlöslich in Äther, Petroläther, Toluol, Schwefelkohlenstoff.

Aus den nun auch mit Alkohol erschöpften Rückständen zieht Salzsäure Oxalsäure, Ammoniak dagegen ein phlobaphenartiges Tannol (0.03 %) aus, das schon wegen seiner Unlöslichkeit in Alkohol nicht mit dem Dracoresinotannol identisch sein kann. Der unlösliche Rückstand (18.4 %) besteht aus Pflanzenresten.

Andere Drachenblutsorten.

Für die Praxis kommt nur das Palmen-Drachenblut von Daemonorops Draco in Betracht.

In Padang wird das auf gleiche Weise gewonnene Harz von Calamus (Daemonorops) accedens Bl. zum Färben des Stuhlrohrs benutzt.

Einige mir freundlichst von Prof. Schär überlassene Muster von Socotrinischem Drachenblut lieferten bei der Verseifung keine Zimtsäure, sondern ebenfalls Benzoësäure. Das besonders nach Bombay gelangende socotrinische Drachenblut[1]) (Edah, Idāh) wird, wie es scheint, nicht nach einheitlichem Verfahren gewonnen. Die einen (Simony) berichten, daß man das aus natürlichen Rissen der Rinde austretende und daselbst erhärtete Harz absammele, andere (Kosmath) haben in Ostsocotra eine „Harzung“ gesehen, „die Stämme werden an mehreren in verschiedener Höhe befindlichen Stellen durch Rindenschälung in der Größe eines Handtellers verwundet, worauf ein stärkerer Austritt des Harzsaftes erfolgt“ [2]) (vgl. im übrigen die Übersicht Lojanders S. 262).

7. Aloëharz.

Die Aloë ist der eingedickte „Saft“ der Blätter verschiedener Aloëarten, der sich, wie es scheint, ausschließlich in der nächsten Umgebung der an der Grenze zwischen Mark und grüner Rinde

---

[1]) Dasselbe ist 1871 von Wiesner untersucht worden (Rohstoffe, 2. Aufl. S. 343 und Mikroskop. Unters. Stuttgart 1871).

[2]) Wiesner, Rohstoffe S. 343.

liegenden collateralen Gefäßbündel findet; zunächst und vorwiegend in dem Siebteile benachbarten großen und langgestreckten Zellen, dann im Phloëmparenchym und der Gefäßbündelscheide und endlich auch in dem dem Bündel benachbarten Parenchym.

Nach diesem Befunde sollte man meinen, daß nur ein Zerkleinern der Blätter (event. unter Beseitigung der Randschicht) und Auskochen der zerkleinerten Masse zum Ziele führen würde. Ein in dieser Weise ausgeführter Versuch zeigt denn auch, daß diese Methode die besten



Figur 8.
Die Ziegenfellmulde mit den im Kreise darüber angeordneten abgeschnittenen Blättern von Aloë ferox Miller.
Nach einer Photographie, die Dr. Marloth-Kapstadt für mich aufgenommen.

Ausbeuten liefert. Tatsächlich wird aber wie es scheint, nirgends so verfahren, sondern man schneidet die Blätter ab, fängt den ausfließenden Saft auf und dickt ihn ein.

Hr. Dr. Marloth hatte die Güte, mir Mitteilungen über die Gewinnung der Capaloë zukommen zu lassen.[1]) Nach denselben ist die

[1]) Vgl. Tschirch, Weitere Mittheilungen über die Aloë, Schw. Wochenschr. f. Pharm. 1902, No. 23.

Stammpflanze der z. Z. besonders von dem Hafen Mosselbay exportierten Cap-Aloë ausschließlich Aloë ferox Miller.[1]) Diese Art findet sich



Figur 9.
Der in die Ziegenfellmulde ausgeflossene Aloësaft wird in Kanister gefüllt.

Nach einer Photographie, die Dr. Marloth-Kapstad für mich aufgenommen.

im ganzen südlichen und südöstlichen Caplande, öfters dichte Bestände bildend. Sehr häufig wird sie auch zur Einzäunung von Feldern oder

[1]) Auch Backhouse (1838) und Mac Owan (1871) bezeichnen diese Art als in erster Linie in Betracht kommend.

18*

als Grenzzaun zwischen Besitzungen angepflanzt. Der Stamm erreicht eine Höhe von 2—3 m und ist gewöhnlich von den vertrockneten alten Blättern dicht bekleidet. Aus der endständigen Blattrosette erhebt sich im Mai oder Juni ein in mehrere Arme verzweigter leuchter-



Figur 10.

Der ausgeflossene Saft wird in Kesseln eingedickt. (Altes Verfahren.)

Nach einer Photographie, die Dr. Marloth-Kapstadt für mich aufgenommen.

förmiger Blütenschaft. Die Blätter sind nicht nur am Rande, sondern meistens auch sowohl auf der obern wie der untern Seite mit scharfen Dornen besetzt. Dieser Charakter ist jedoch nicht beständig, und es ist wohl zum Teil diesem Variieren zuzuschreiben, daß verschiedene

Arten von Aloë unterschieden worden sind, wo es sich nur um eine handelte. Es finden sich nämlich Pflanzen, welche sowohl auf den Flächen bewehrte, als daselbst ganz unbewehrte Blätter tragen.

Andere Arten von Aloë, deren noch mehrere in denselben Distrikten vorkommen, werden nicht zur Erzeugung der Droge verwendet, und zwar aus folgenden Gründen. Der Saft der andern in denselben Landstrichen wachsenden Arten ist viel dünnflüssiger und liefert infolgedessen eine zu geringe Ausbeute. Außerdem aber sind die Dornen der Blätter für die Gewinnungsmethode von Wichtigkeit, denn Blätter, welche nicht reichlich mit Dornen versehen sind, lassen sich nicht behufs Saftgewinnung so bequem aufeinander stapeln, sondern gleiten auseinander. Daher wird eben, wenigstens in der Gegend der Mosselbay, nur Aloë ferox verwendet.

Die Gewinnung des Saftes geschieht noch immer nach der alten primitiven Methode. Eine flache Vertiefung im Boden wird mit einer Ziegen- oder (womöglich) Pferdehaut bedeckt und die abgeschnittenen Blätter werden rings herum zu einem kuppelartigen Bau von 1 m Höhe aufgepackt (Fig. 8). Nach einigen Stunden werden die Blätter einfach beiseite gestoßen und der ausgelaufene Saft in ein Gefäß gegossen, das meistens ein leerer Petroleumbehälter ist (Fig. 9). Am Abend wird dann der Saft in eisernen Töpfen über freiem Feuer ziemlich achtlos eingekocht (Fig. 10). Diesem Umstande verdankt die Droge ihre dunkle glasige Beschaffenheit.

Das Eintrocknen über freiem Feuer ist eine sehr beschwerliche Arbeit, denn es muß fortwährend gerührt werden, um das Anbrennen zu verhindern. Dabei greift aber der entweichende Dunst die Augen der Arbeiter sehr an. Wird nicht genügend eingekocht, so läuft die Masse nachher zusammen, wird zu lange gekocht, so brennt sie teilweise an. Aus diesem Grunde scheinen viele der Aloë-Sammler es jetzt vorzuziehen, den Saft an Fabriken zu verkaufen, anstatt ihn selbst einzukochen.

Neuerdings hat nämlich ein Unternehmer die Sache insofern verbessert, als er von den Eingeborenen den Saft kauft und ihn in flachen Holztrögen an der Sonne eintrocknen läßt, nachdem er einer gelinden Gärung überlassen wurde. Diese neue Sorte kommt unter der Marke „Crown-Aloë“ in den Handel.

Leider war der erste größere Posten dieser neuen Marke in London mit dem Namen Uganda-Aloë belegt worden, doch ist dies, wie ich schon anderwärts mitteilte, ein willkürlich erfundener Name.

Diese neue und durchaus rationelle Darstellungsweise hat eine Zukunft. Die Crown-Aloë erzielt in London sehr gute Preise. Sie

sieht freilich ganz anders wie Cap-Aloë aus, ist aber entschieden viel besser.

Auf Barbados und Curacao sowie auf Aruba und Bonaire wird Aloë vera L. (= A. vulgaris Lam., A. barbadensis Mill.) kultiviert. Auch hier schneidet man die Blätter ab und läßt den Saft auslaufen. Man steckt die abgeschnittenen Blätter sofort in ca. 1.20 m lange, 30—45 cm tiefe geneigte hölzerne Rinnen, die meist zu 5 nebeneinander liegen und in ein Faß münden. Aus den Rinnen läuft der Saft in das Faß, wird von dort in größere Vorratsgefäße übergeführt und dann in kupfernen Kesseln sorgfältig eingedampft. Ist ein gewisser dem Arbeiter bekannter Punkt erreicht, so schöpft man den dicken Saft in Calebassen oder läßt ihn in Kästen laufen, in denen er erhärtet.[1])

Auf Socotra wurde 1879 die Darstellung wie im Caplande betrieben (Balfour). Dort wird Aloë Perryi Baker, die der A. vulgaris sehr nahe steht, ausgebeutet.

In den Berggegenden der Kolonie Natal, zwischen Pietermaritzburg und den Quathlambabergen wird eine in ihren Reaktionen sehr abweichende Aloë gewonnen, die jedenfalls nicht von A. ferox oder A. vulgaris stammen kann. Wahrscheinlich ist weder A. Barberae Dyer, noch A. platylepis[2]) oder A. Bainesii Dyer die Stammpflanze, sondern Aloe socotrina.[3]) Die Blätter werden in Natal in Scheiben geschnitten der Sonne ausgesetzt. Hierbei geben sie ihren Saft ab.[4]) Nach Wood wird diese Natal-Aloë besonders in Transvaal und Rhodesia dargestellt.

Im südlichen Gujarat, in der Nähe von Jaferabad wird aus den Blättern von der ebenfalls mit Aloë vulgaris nahe verwandten Aloë abyssinica Lam. sog. indische oder Jaferabad-Aloë dargestellt. Die Methode der Darstellung ist unbekannt.

Im folgenden wird nur auf den Harzkörper eingegangen, das Aloin und die anderen Anthrachinonderivate bleiben hier unberücksichtigt.[5])

---

[1]) Oudemans, Handleitung 1880, Flückiger, Pharmakognosie, Holmes, Ph. Journ. 1890. Freemann, Chem. Drugg. 1902.

[2]) Walsh 1885 gesandte Aloe stammte von A. platylepis, erwies sich aber als Capaloë.

[3]) Holmes, Pharm. Journ. 1906.

[4]) Pharmacographia.

[5]) Vgl. bez. dieser Körper meine Mitteilungen im Arch. d. Pharm. 1898—1903 sowie Schw. Wochenschr. f. Chem u. Pharm. 1899—1905 und Légers Arbeiten im Journ. d. pharm. et chim.

Das Harz der Aloësorten habe ich gelegentlich meiner Studien über die Aloë gemeinsam mit den Herren Gullow Pedersen,[1]) J. Klaveneß,[2]) Aschan,[3]) Hoffbauer[4]) untersucht. Es ist bisher wenig beachtet worden. Rochleder und Czumpelick beobachteten,[5]) daß Socotraaloë durch Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien einen in weißen Nadeln kristallisierenden Körper und einen „Gerbstoff" abspaltet. Sie wurden dadurch die Entdecker des ersten Resinotannols. Hlasiwetz[6]) zeigte dann, daß der hierbei auftretende krist. Körper Paracumarsäure ist und daß diese Säure erst in der Reaktion auftritt, nicht präformiert in der Aloë vorkommt. Eigel[7]) will sie sowohl aus Cap- wie aus Barbados-Aloë erhalten haben.

a) Harz der Barbadosaloë.

Dies Harz wurde auf folgende Weise aus der Barbadosaloë dargestellt. 2 Ko. der Aloë wurden mit 2 Ko. Alkohol digeriert. Die Hauptmenge des Barbaloins blieb hierbei ungelöst zurück. Die Lösung, in welcher das Harz durch das Aloin in Lösung gehalten wird, wurde nun wiederholt mit einem großen Überschuß schwach angesäuerten Wassers, in dem sich das Aloin löst, gefällt. Das Harz fiel anfangs schmierig, später flockig, dann pulverig. Durch Zentrifugieren der Abscheidungen kann man die Prozedur abkürzen. Es dauert aber immerhin ziemlich lange, bis man es gänzlich aloïnfrei erhält. Schließlich erhält man das Reinharz, das 12.5 % der Barbadosaloe ausmacht, als ein geschmackloses braunes Pulver, das sich in Alkohol, Alkalien und Alkalikarbonaten löst, dagegen in Wasser, Äther, Benzol, Essigäther, Chloroform und Aceton fast unlöslich ist.

Das Harz, welches die Eigenschaften eines Resins zeigt, wurde zunächst in alkalischer Lösung mit Wasserdampf verseift. Wir verwendeten zur Hydrolyse 2 % Kaliumkarbonat. Unter starkem Schäumen

---

[1]) Tschirch und Pedersen, Beiträge zur Kenntnis der Aloë, Arch. d. Pharm. 1898, S. 200.

[2]) Tschirch und Klaveneß, Ueber die Natalaloë, Arch. Ph. 1901, S. 231 und über die Ugandaaloë ebenda S. 241.

[3]) Tschirch und Aschan, Unters. einiger vom Cap stammender Aloësorten. Ebenda 1903, S. 340.

[4]) Tschirch und Hoffbauer, Über einige seltene Aloësorten ebenda 1905.

[5]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. 44, S. 493. Chem. Centralbl. 1862, S. 5 und 1866, S. 29.

[6]) Liebigs Ann. 136 (1865), S. 31.

[7]) Dissertation, Erlangen 1887.

geht die Zerlegung vor sich. Im Destillat fanden sich stets einige kleine Tröpfchen einer stark aromatisch-widerlich riechenden Flüssigkeit. Die Verseifung mußte zwei Monate fortgesetzt werden. Erst dann war sie beendet. Täglich wurde die Verseifungslauge mit Schwefelsäure zerlegt, die saure Lösung heiß filtriert und nach dem Erkalten, wobei sich stets einige Kristalle abschieden, mit Äther ausgeschüttelt. Die nach Abziehen des Äthers bleibenden Rückstände wurden dann mit Baryumkarbonat und Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung des Barytsalzes mit Tierkohle entfärbt und mit Salzsäure zerlegt. Es schieden sich reichlich Kristalle ab, die umkristallisiert und sublimiert die Kristallform und die Reaktionen der Zimtsäure zeigten, bei 133° schmolzen, sich in Chloroform vollständig lösten (Unterschied von Paracumarsäure) und folgende Analysenzahlen gaben:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 73.21	72.97%
H = 5.48	5.41%

Die esterbildende Säure war also Zimtsäure.

Eine besonders auf diesen Punkt gerichtete Versuchsreihe zeigte, daß Barbados-Aloë niemals Paracumarsäure enthält. Eigel irrt somit, wenn er angibt, sie enthalte ebenfalls diese Säure.

Die Hydrolyse mit Schwefelsäure geht etwas schneller vor sich als die in alkalischer Lösung, auch resultiert eine reinere Zimtsäure. Doch geht beim Kochen der sauren Lösung etwas Zimtsäure verloren. Die alkalische Verseifung lieferte auf 60 g Harzalkohol 1.5 g Zimtsäure, die saure auf 70 g Harzalkohol 1.6 g Zimtsäure. Nimmt man die Verseifung mittelst 6% Natriumbikarbonatlösung im Autoklaven bei einem Drucke von 10 Atmosphären und einer Temperatur von 170° vor, so ist sie schon nach 3 Stunden beendet, aber das dabei zu beobachtende Auftreten reichlicher Mengen von Fettsäuren zeigt, daß nebenher tiefergreifende Zersetzungsprozesse laufen.

Der bei der Zerlegung der Verseifungslauge ausfallende Körper, der Paarling der Zimtsäure, wurde dann, wenn die Hydrolyse beendigt war, mit Salzsäure ausgefällt, zentrifugiert, auf Tontellern getrocknet und durch wiederholtes Fällen der alkalischen Lösung mit angesäuertem Wasser aschefrei gemacht. Der reine Harzalkohol, den wir Barbaloresinotannol nannten, ist graubraun, amorph, löslich in Alkalien, Alkohol, Schwefelsäure und Phenol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Essigäther und gibt mit Eisenchlorid einen schwarzbraunen, mit Kalipyrochromat einen gelbbraunen Niederschlag, verhielt sich also wie ein Tannol.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{28}O_6$ (resp. $C_{11}H_{14}O_3$)	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_6$
C = 68.35	68.04	68.39 %
H = 6.94	7.22	6.74 %

Man kann also dem Barbaloresinotannol die Formel $C_{22}H_{26}O_6$ geben.

Mit Benzoylchlorid liefert es ein Dibenzoylderivat, das analysiert werden konnte:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_6(C_6H_5CO)_2$
C = 72.47	72.90 %
H = 5.31	5.72 %

Darnach würde das Aloresinotannol mindestens zwei Hydroxyle enthalten und es käme ihm also die Formel $C_{22}H_{24}O_4(OH)_2$ zu. Der Zimtsäureester des Tannols, der in der Barbados-Aloë enthalten ist, könnte also $C_{22}H_{24}O_4(O \cdot C_6H_5CH \cdot CH \cdot CO)_2$ geschrieben werden. Doch ist es noch fraglich, ob die Verhältnisse so einfach liegen. Die der gefundenen Tannolmenge in diesem Ester entsprechende Menge Zimtsäure (100 Tannol verlangen 42 Zimtsäure) konnte niemals isoliert werden. Es mag ja freilich viel Zimtsäure bei dem langen Reinigungsprozesse verloren gehen.

b) Das Harz der Barbadosaloë (nach neuem Verfahren bereitet).

Das Untersuchungsmaterial verdanke ich Herrn Dr. van Itallie. Das Tannolresin gleicht dem aus Barbadosaloë nach dem alten Verfahren dargestellten. Die Hydrolyse mit Schwefelsäure lieferte einerseits Zimtsäure, andererseits ein Barbaloresinotannol, dessen Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_6$
C = 68.30	68.39 %
H = 6.95	6.74 %

Die Oxydation des Barbaloresinotannols ergab Oxalsäure und Pikrinsäure.

c) Das Harz der Curaçaoaloë.

Das Ausgangsmaterial erhielt ich von Herrn Dr. van Itallie. Es war von glänzendem Bruche und sehr unangenehmem Geruche. Die Darstellung war die gleiche wie oben beschrieben.

Das Tannolresin lieferte bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure einerseits Kristalle vom Schmelzpunkte 133°, die sich als Zimtsäure charakterisieren ließen, andererseits ein Resinotannol, welches sich in seinem Verhalten gegenüber den Lösungsmitteln und Gerbstoffreagentien wie die übrigen Aloresinotannole verhielt.

Die Analyse des Curaloresinotannols ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_6$
C = 68.22	68.39 %
H = 6.71	6.74 %

Die Oxydation mit Salpetersäure liefert Oxalsäure und Pikrinsäure.

d) Das Harz der Capaloë.

Das Harz der Capaloë wurde in ganz analoger Weise wie das der Barbadosaloë dargestellt. Es lieferte bei der Verseifung einerseits ein Resinotannol von den gleichen Eigenschaften wie das Aloresinotannol der Barbadosaloë (eine Elementaranalyse wurde nicht gemacht), andererseits eine Säure, die entfärbt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert in farblosen derben Warzen erhalten wurde. Sie schmolz bei 206° und gab alle Reaktionen der Paracumarsäure. Da diese Säure bereits früher von Hlasiwetz und Eigel aus Capaloë erhalten und analysiert worden war, so wurde auf eine nochmalige Analyse verzichtet. Eigel erhielt 1.5% Paracumarsäure aus Aloë. Hlasiwetz nimmt an, daß die Paracumarsäure in glykosidischer Bindung in der Aloë vorhanden ist. Wir haben jedoch durch vorstehende Untersuchung gezeigt, daß sie sich als Harzester, an ein Tannol gebunden, in der Capaloë findet.

Die Vorstellung, die Eigel vertritt, daß die Oxyzimtsäuren die Mittelglieder zwischen den einfachen aldehydartigen Körpern, die im Pflanzenkörper erzeugt werden, und den Harzen bilden, erscheint zunächst nicht genügend begründet.

e) Das Harz der sogen. Ugandaaloë.

Unter dem irreführenden Namen „Ugandaaloë“ oder auch „Crownaloë“ kommt neuerdings eine nach einem andern Verfahren, durch Eintrocknen des Saftes an der Sonne (s. oben) gewonnene Capaloë in den Handel.

Das Harz dieser Aloë, in der oben erwähnten Weise dargestellt, lieferte bei der Hydrolyse einerseits Paracumarsäure: $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$.

Gefunden	Berechnet
C = 65.79	65.85 %
H = 5.03	4.88 %

Andererseits wurde ein Resinotannol erhalten, welches nach der Reinigung die typischen Reaktionen mit Eisenchlorid, Kaliumpyrochromat, Bleiacetat und alkoholischem Kali gab. Die Analyse des Ugandaaloresinotannols ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_8$
C = 63.93	63.77 %
H = 5.49	5.31 %

f) Das Harz einer als „Aloë von Aloë ferox" bezeichneten Aloë.

Diese Aloë, die ich Herrn Dr. Marloth in Kapstadt verdanke, war schon äußerlich ganz verschieden von der Capaloë und die Untersuchung lehrte, daß sie zwar auch ein mit dem Capaloin identisches Aloin enthielt, aber einen Harzkörper von ganz anderen Eigenschaften lieferte.

Das Harz wurde in der üblichen Weise durch Ausfällen dargestellt. Es löste sich etwas in Äther, leicht in Alkohol, und Atzalkalien, nicht in Wasser, Benzol und Toluol. Es war beträchtlich heller als das Harz der Barbadosaloë und enthält einen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung reduzierenden Körper.

Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure wurde weder Zimtsäure noch Paracumarsäure erhalten, sondern es trat nur der Geruch nach Fettsäuren auf. Das Resinotannol war in Ammoniak, kaustischen und kohlensauren Alkalien und Schwefelsäure mit brauner, in Alkohol, Aceton und Pyridin mit gelber Farbe löslich, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid einen schwarzbraunen, mit Kaliumpyrochromat einen braunen und mit Bleiacetat einen graubraunen Niederschlag.

Die Analyse des Feroaloresinotannols ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_6$
C = 68.06	67.80 %
H = 4.94	5.08 %

Bei der Hydrolyse wird übrigens auch Zucker abgespalten. Wird die filtrierte Verseifungsflüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, die Schwefelsäure mittelst $BaCO_3$ entfernt und mit Tierkohle entfärbt, so tritt beim Kochen mit Fehlingscher Lösung starke Reduktion ein und nach halbstündigem Erhitzen mit Natriumacetat und salzsaurem Phenylhydrazin scheidet sich beim Erkalten ein gelbes kristallinisches Osazon ab.

Bei der Oxydation des Feroaloresinotannols wurde — merkwürdigerweise — Chrysaminsäure erhalten. Keiner der anderen Aloresinotannole liefert diesen Körper, mit einziger Ausnahme des Jafaloresinotannols, welches ja auch die gleichen Verbrennungszahlen gibt.

g) Das Harz einer Aloë vom Cap unbekannter Provenienz.

Das Harz dieser Aloë, die ich Herrn Dr. Marloth in Kapstadt verdanke, ähnelt sehr der Natalaloë, enthält denn auch Nataloin und lieferte bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure einerseits Paracumarsäure (Schmp. 206°), andererseits ein Aloresinotannol. Die Analyse ergab aber etwas vom Nataloresinotannol abweichende Zahlen.

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_8$
C = 65.18	65.03 %
H = 4.93	4.71 %

Die Oxydation mit Salpetersäure lieferte Oxalsäure und Pikrinsäure.

h) Das Harz der Zanzibar-Aloë.

Das Ausgangsmaterial entstammte dem Londoner Markte (1900).

Das Harz wurde in der gleichen Weise wie oben angegeben dargestellt. Nach sechsmaligem Ausfällen war es gänzlich vom Aloin und seinen Begleitern befreit. Es löste sich in Alkohol, Ätzalkalien und Kalikarbonat, nicht in Äther, Benzol, Essigäther, Chloroform und Aceton. Die Ausbeute betrug 10%.

Mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert wurden einerseits Kristalle von Paracumarsäure, Schmp. 206°, anderseits ein Resinotannol erhalten, welches nach oft wiederholtem Fällen der alkoholischen Lösung mittelst angesäuerten Wassers als ein hellbraunes Pulver erhalten wurde. Die Hydrolyse war nach 12 Stunden beendet.

Das Zanaloresinotannol löst sich leicht in Alkohol, Ätzalkalien, Amylalkohol, Phenol, Schwefelsäure, nicht in Äther, Chloro-

form, Benzol und Essigäther. Die alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen schwarzbraunen, mit Kaliumpyrochromat einen gelbbraunen Niederschlag.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_8$
C = 63.81	63.77 %
H = 5.77	5.31 %

Die Oxydation des Zanaloresinotannols mit Salpetersäure ergab Oxalsäure und Pikrinsäure.

i) Das Harz der Jaferabad-Aloë.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung verdanke ich Herrn Dr. Hooper in Calcutta.

Die Darstellung war die gleiche wie oben beschrieben.

Die Hydrolyse mit Schwefelsäure verlief aber anders. Die Verseifungsflüssigkeit gab an Äther einen rotbraunen, nach Fettsäuren riechenden Körper ab, welcher in heißem Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt wurde. Er war jedoch nicht zum Kristallisieren zu bringen. Auch das Tannol verhielt sich anders wie die übrigen. Es ist zum Teil in Wasser löslich. Zerlegt man nämlich die alkoholische Resinotannollösung mit verd. Salzsäure, so fällt nur ein Teil aus, ein anderer bleibt in Lösung. Dieser letztere kann nun allerdings durch Zusatz weiterer Mengen Salzsäure abgeschieden werden, verhält sich aber ganz anders wie der übrige Teil. Er ist hellgelb, vollständig löslich in Wasser beim Erwärmen und teilweise löslich in Äther. Er gibt die Gerbstoffreaktionen nicht, ist also nicht zu den Tannolen zu rechnen.

Das zuerst ausfallende ist ein typisches Resinotannol nach Reaktionen und Löslichkeit.

Die Analyse des Jafaloresinotannols ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_6$
C = 67.50	67.80 %
H = 5.24	5.08 %

Die Oxydation mit Salpetersäure lieferte neben Oxalsäure und Pikrinsäure merkwürdigerweise Chrysaminsäure (s. auch Feroaloresinotannol).

k) Das Harz der Natal-Aloë.

Bei der Fällung des Tannolresins der Natalaloë mittels angesäuerten Wassers beobachtet man eine Rotfärbung der Fällungsflüssigkeit, die erst verschwindet, wenn alles Nataloin beseitigt ist.

Die Hydrolyse mit 2% Kalicarbonatlösung und Wasserdampf durchgeführt war erst nach Wochen beendet. Sie lieferte einerseits Paracumarsäure, Schmp. 206°.

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$
C = 65.78	65.85%
H = 5.12	4.88%

Andererseits wurde ein Aloresinotannol erhalten, das gereinigt die typischen Tannolreaktionen gab. Eisenchlorid lieferte einen schwarzbraunen, Kaliumpyrochromat einen braungelben, Bleiacetat einen braunen Niederschlag, konzentrierte alkohol. Kalihydratlösung fällte das Kaliumtannolat als schwarzbraunen Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Wasser wieder löste.

Die Analyse des Nataloresinotannols ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_2O_8$
C = 64.37	63.77%
H = 5.72	5.31%

Nataloresinotannol liefert benzoyliert ein Tetrabenzoylderivat, welches im Gegensatz zum Tannol selbst in Chloroform leicht löslich ist und daher durch Eingießen der Chloroformlösung in abs. Alkohol gereinigt werden kann. Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt es in die Komponenten.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{18}(C_6H_5CO)_4O_8$
C = 71.83	77.28%
H = 4.71	4.58%

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand Kohlensäure, Oxalsäure und Pikrinsäure, bei der Kalischmelze neben Fettsäuren Phloroglucin.

Übersicht der Aloresinotannole:

	Gefunden		Formel	Berechnet für die Formel	
	C	H		C	H
Barbaloresinotannol					
(Pedersen)	68.35	6.94	$C_{22}H_{26}O_6$	68.39	6.74
(Hoffbauer)	68.30	6.95	desgl.		
Curaloresinotannol					
(Hoffbauer)	68.22	6.71	$C_{22}H_{26}O_6$		
Feroaloresinotannol					
(Aschan)	68.06	4.94	$C_{20}H_{18}O_6$	67.80	5.08
Jafaloresinotannol					
(Hoffbauer)	67.50	5.24	$C_{20}H_{18}O_6$		
(Uganda-)Capaloresinotannol					
(Klaveneß)	63.93	5.49	$C_{22}H_{22}O_8$	63.77	5.31
Zanaloresinotannol					
(Hoffbauer)	63.81	5.77	$C_{22}H_{22}O_8$		
Nataloresinotannol					
(Klaveneß)	64.37	5.72	$C_{22}H_{22}O_8$		
Aloresinotannol aus Aloë unbekannter Provenienz (Aschan)	65.18	4.93	$C_{23}H_{20}O_8$	65.09	4.72

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß Barb- und Cur-Aloresinotannol, andererseits Cap-, Zan- und Nat-Aloresinotannol und endlich Fero- und Jaf-Aloresinotannol mit einander isomer, vielleicht sogar mit einander identisch sind, verwandt sind sie wohl alle unter einander. Immerhin stehen Fero- und Jaf-Aloresinotannol abseits. Denn während alle übrigen bei der Oxydation mit Salpetersäure nur Oxalsäure und Pikrinsäure liefern, tritt bei diesen auch Chrysaminsäure auf.

Anhang.

Styrax.

Ich habe vor einiger Zeit[1]) den Gedanken ausgesprochen, daß der amerikanische Styraxbaum, Liquidambar styraciflua L. nur eine physiologische Varietät des orientalischen Styraxbaumes, Liquidambar orientalis Miller sei. Ich gründete diese Ansicht darauf,

[1]) Flora 1904.

daß die Balsame außerordentlich ähnlich sind (vgl. die folgenden Ausführungen) und daß die Systematiker darin übereinstimmen,[1]) daß nach einem äußeren Merkmal der orientalische Styraxbaum vom amerikanischen nur sehr schwer zu unterscheiden ist.

Der Styrax ist von mir in Gemeinschaft mit Herrn van Itallie[2]) untersucht worden. Er ist eines der bestuntersuchten Harzsekrete (vgl. S. 126, 174, 176ff.). Im Styrax entdeckte Bonastre (1827) das Styracin und erhielt bei der Destillation ein Öl, dem Simon den Namen Styrol gab. Zimtsäure fand Simon im Styrax und da er bis 50 % davon liefert, so wurde das Styrax nicht nur das vornehmlichste Material zur Darstellung der Zimtsäure,[3]) sondern ermöglichte auch ein näheres Studium derselben. Auch die nähere Kenntnis des Styracins verdanken wir Arbeiten über den Styrax (Toël, Strecker, Wolf).[4])

a) Orientalischer Styrax.

Die Gewinnung des Styrax wurde erst im neunzehnten Jahrhundert aufgeklärt und die Erkenntnis seiner Bildung ist in erster Linie der Moellerschen Untersuchung zu verdanken. Weitere Beiträge lieferten dann Svendsen und ich.[5]) Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß Styrax liquidus, das Sekret von Liquidambar orientalis Miller, gewonnen wird aus der Rinde und dem jüngsten, infolge der Balsambildung weichen Splintholz, welche in kleinen Spänen vom Stamme teils geschabt, teils gehobelt werden. Die Rinde ist jedoch wertlos, sie wird mitgenommen, weil ihre Beseitigung zu mühsam wäre, sie dient auch wohl zur Vermehrung der „Cortex Thymiamatis“.

Der Styrax ist also das pathologische Sekret von Liquidambar orientalis Mill. Die nicht verletzte Pflanze enthält weder Sekretbehälter noch Sekret.[6]) Erst nach erfolgter Verletzung entsteht im

---

[1]) Vgl. z. B. Schumann in Berg-Schmidt, Atlas der offizinellen Pflanzen.

[2]) Tschirch und van Itallie, Über den orientalischen Styrax, Arch. Pharm. 1901, S. 506 und Über den amerikanischen Styrax. Ebenda S. 532. Anhang: Rassamalaharz S. 541. Ferner van Itallie, Dissertation Bern 1901. Auch holländisch in Nederl. Tijdschr. Auch mit Herrn K. Dieterich habe ich den Styrax studiert.

[3]) Wir haben in der Sumatrabenzoë ein anderes auch gut brauchbares Zimtsäurematerial aufgefunden (s. oben).

[4]) Die Literatur ziemlich vollständig bei Miller, Lieb. Ann. 188 (1877) S. 184.

[5]) Svendsen Dissert. Bern 1905 und Tschirch, Über den Harzfluß. Flora 1904.

[6]) Vgl. bes. Jos. Moeller, Über Liquidambar und Storax, Zeitschr. d. Oesterr. Apoth. Ver. 1896. S. 19 (dort Abbildungen und die Literatur (excl. d. chemischen) ziemlich vollständig) auch Sitzungsber. der Naturforscherverss. Wien 1894 und Compt.

Neuholz ein reiches System anastomosierender Harzbehälter. (Vgl. das Kapitel Harzfluß im botanischen Teile.)

Die Gewinnung des Styrax erfolgt nur in dem südwestlichen Winkel der kleinasiatischen Halbinsel gegenüber Rhodos. Hauptorte sind Mughla und Giova, dann Budrun, Melasso und Ulla (Landschaft Karien, Vilajet Aïdin, Distrikt Mutesche.) Der Styrax wird von Bäumen gewonnen, deren Rinde gegen Ende des Frühlings durch Einschnitte verletzt wurde (Casilli). Wenn der Baum in vollem Safte steht, d. h. vom Juli bis September, wird die Stammoberfläche in vier Quadranten geteilt und jährlich einer derselben „geschält". Die Schälung erfolgt in der Weise, daß vom August an den ganzen Winter hindurch (mit Ausnahme des Januar) mit Hilfe eines eigenartigen Messers mit zwei Handhaben die Rinde und das Neuholz abgeschabt und abgehackt wird. Diese vorwiegend aus der Rinde, aber auch aus den jüngsten Holzpartien bestehenden Späne werden gebündelt und, um sie zu erweichen, in großen Kesseln mit Wasser (Quellwasser oder Seewasser) gekocht. Dann werden sie in eigenartige Säcke aus Ziegenhaut (oder in Körbe) geschüttet und in einer Presse, die bald mit Menschenhand, bald durch Ochsen in Bewegung gesetzt wird, fleißig gepreßt.[1]) Der Balsam fließt — nebst schmutzig-rötlichem Wasser — in vorgelegte Behälter und setzt sich bald zu Boden. Das überstehende Wasser wird abgegossen und der Balsam in 200 Ko. fassende Fässer derart gefüllt, daß in jedes Faß nur 100 Ko. Styrax kommen, der übrige Raum aber mit Quellwasser angefüllt wird. Vor dem Verkauf wird das Wasser abgegossen und der Styrax mit einer Stange so lange durchknetet, bis das Wasser herausgedrückt ist. Die Preßrückstände sind die Cort. Thymiamatis, eine bröcklige, rotbraune, stark nach Styrax riechende, ungefähr aus gleichen Teilen Holz und Rinde bestehende Masse, die nach Triest gelangt und dort meist auf Storax calamitus in der Weise verarbeitet wird, daß man in durch Dampf erhitzten Kesseln mit Rührwerk 3 T. gemahlene Cort. thymiamatis mit 1 T. Styrax mischt, etwas Weihrauch hinzusetzt und dann so lange erhitzt, bis die Farbe tiefbraun geworden ist (Massopust).

Die durchschnittliche Jahresernte übersteigt 2000 M-Zentner kaum.

Von den älteren Untersuchungen gibt ein ausführliches Referat in dem Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie (1849, S. 450 bis 454) eine gute Übersicht. Den in diesem Referat beschriebenen Untersuchungen, welche

rend. du XII. Congr. internat. de médécine à Moscou 1899 (mit Abbild.) ferner Svendsen, Über d. Harzfluß bei den Dicotylen. Diss. Bern 1905 und Arch. for Math. og Naturv. Christiania 1905 und van Itallie, Dissertat. Bern 1901.

[1]) Nach Angaben von Massopust in Triest (bei Moeller).

sich vornehmlich mit einzelnen Bestandteilen des Styrax beschäftigen, sind einige Andere vorangegangen. Untersuchungen von Bouillon la Grange,[1]) der 1799 im Styrax Zimtsäure nachwies (er hielt sie aber für Benzoësäure), von Neumann[2]) und Pfaff[3]) der bemerkt, daß Benzoësäure in dem Styrax „schon ganz gebildet vorhanden" sei.

Auch die Analysen nach 1849 beschäftigen sich im wesentlichen nur mit einigen Bestandteilen des Styrax. Mit ihnen sind die Namen von Strecker,[4]) J. Wolff,[5]) Scharling[6]) und G. Ramdohr[7]) verknüpft.

Speziell über Styrol arbeiteten Erlenmeyer, Berthelot, v. Miller und van t'Hoff.

Die erste gründliche Erforschung des Styrax selbst verdanken wir aber W. von Miller,[8]) der die Kenntnis des Styrax und seiner Bestandteile sehr gefördert hat. Während frühere Forscher das Harz des Styrax fast nicht untersucht hatten (nur Simon spricht von einem Harz und einem Weichharz), hat von Miller das Harz zum ersten Male mit herangezogen.

In dem Wasser, welches dem Styrax beigemischt war, fand er im gelösten Zustande Benzoësäure und Zimtsäure sowie auch Natriumchlorid. Durch Destillation mit Wasser wurde Styrol in wechselnden Mengen erhalten.

Beim Extrahieren mit kaltem Wasser wurde dem Styrax Zimtsäure entzogen. Daneben wurden Styracin, Zimtsäure-Phenylpropylester und Zimtsäure-Äethylester gefunden. Dann schied von Miller eine nach Vanillin riechende, nicht ganz rein zu erhaltende Substanz ab, welche er für Äthylvanillin hielt.

Bei dem Studium des Harzes isolierte von Miller 2 Harzalkohole, welche er mit dem Namen α-Storesin (Schmelzpunkt 158⁰—165⁰) und β-Storesin (Schmelzpunkt 140⁰—150⁰) belegte.

Sie kommen teils frei, teils mit Zimtsäure verbunden als Zimtsäurestoresinester, zum Teile auch als Natriumverbindung im Styrax vor. Sie sind dadurch zu unterscheiden, daß die Kaliumverbindung des α-Storesins in konzentrierter Kalilauge unlöslich ist und die β-Storesinverbindung darin gelöst bleibt.

von Miller hat auch eine partielle Synthese des Styraxharzes angestellt, indem er Zimtsäure und Storesin in ätherischer Lösung durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff esterifizierte.

von Miller gab den Storesinen die Formel $C_{36}H_{58}O_3$.

Eine zweite Abhandlung[9]) von Millers berichtet über Styrol, Cinnamol, Styracin und einige Derivate, Zimtsäurephenylpropylester und Storesin. Von diesem letzten Körper wurden durch Einwirkung von Acetylchlorid Mono- und Triacetate erhalten. Bei Einwirkung von Brom entstand ein Körper von der Formel $C_{36}H_{55}Br_3$. Ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkte nur träge ein. Nur

[1]) Crells Ann. 1799, S. 323. Ann. de Chim. 26, S. 203.
[2]) Chym. Untersuchungen 1751, S. 2.
[3]) System der Materia medica nach chemischen Prinzipien. 1814.
[4]) Liebigs Ann. LXXIV, S. 112.
[5]) Ibidem LXXV, S. 297.
[6]) Ibidem LXXIV, S. 230.
[7]) Jahresbericht 1858, S. 416.
[8]) Liebigs Ann. CLXXXVIII (1877), S. 184 und CLXXXIX (1877), S. 338.
[9]) Liebigs Ann. CLXXXIX, S. 338.

Essigsäure und CO_2 konnten mit Sicherheit nachgewiesen werden. Löst man dagegen Storesin in Eisessig, dann wird es durch Chromsäure mit Leichtigkeit unter starker CO_2-Entwicklung oxydiert. Als Oxydationsprodukte scheinen drei verschiedene Säuren zu entstehen; es ließen sich wenigstens drei verschieden lösliche Barytsalze darstellen.

H. Koerner[1]) hat dann das Studium der Harzalkohole weitergeführt. Auch er erhielt zwei Storesine. Dem α-Storesin (Schmelzpunkt 157°—165°) giebt er die Formel $C_{30}H_{48}O_3 \cdot {}^1/_2H_2O$. Letzteres ist ein weißer Körper, welcher leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, etwas schwieriger in Petroläther löslich ist. Es konnten icht kristallisiert erhalten werden. Das β-Storesin (Schmelzpunkt 138° bis 145°) $C_{30}H_{48}O_3 \cdot H_2O$, ist ein grünlich-weißes Pulver.

Von beiden wurden Kalium-Verbindungen von den Formeln $C_{30}H_{47}O_3K \cdot H_2O$ und $C_{30}H_{47}O_3K \cdot {}^1/_2H_2O$ hergestellt. Durch Einwirkung von HBr, HJ und verdünnter Salzsäure wurde aus den Storesinen ein Anhydrid erhalten, welches in feinen Nädelchen oder silberglänzenden Blättchen kristallisiert, welche sich bei 290° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Die Formel des Anhydrids ist $C_{30}H_{48}O_3$. Das Anhydrid löst sich nicht in Kalilauge und liefert keinen Essigester, während α-Storesin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid einen bei 230°—234° schmelzenden Essigester lieferte, dessen Formel aber nicht festgestellt werden konnte.

Von dem α-Storesin ließen sich auch Methyl-, Äthyl- und Isobutyläther herstellen.

Von anderen Untersuchungen sei die von E. Mylius[2]) über Styrogenin erwähnt. Wird derjenige Teil des Styrax, welcher in kochendem Petroläther löslich ist, in kleinen Portionen (5 Gramm) mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure angerührt und nach Verlauf einiger Minuten mit Wasser gekocht, dann ist das zurückbleibende Harz nur noch teilweise in Äther löslich. Der nicht mehr lösliche Teil kann durch Lösung in Chloroform und Präzipitierung mit Äther in Kristallflittern erhalten werden, welche in Äther, Alkohol, Benzin und Petroläther sehr schwer, in heißem Toluol und Amylalkohol etwas leichter und in Chloroform sehr leicht löslich sind. Sie werden nicht durch Natronlauge, wohl aber durch Schwefelsäure gelöst. Den Schmelzpunkt fand Mylius bei 350°. Die Zusammensetzung wird von ihm durch die Formel $C_{26}H_{40}O_3$ angegeben.

K. Dieterich[3]) hält die von Miller für Äthyl-Vanillin angesehene Substanz für Vanillin und beschreibt eine quantitative Bestimmung derselben.

Als Untersuchungsmaterial benutzten wir gute Styraxsorten verschiedener Herkunft, welche durch Kneten so viel wie möglich von dem beigemischten Wasser befreit wurden. (Dieses abgegossene Wasser wurde mit den später zu erwähnenden, Na_2CO_3 enthaltenden, Ausschüttelungsflüssigkeiten vereinigt.)

Äther löste bis auf Rindenstücke fast ganz, ebenso Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, Amylalkohol, Eisessig, Aceton. Petroläther und Toluol lösten teilweise, Benzol und Chloroform zum größten Teile.

[1]) Ueber Storesin, einen Gemengteil des flüssigen Storax und einige Derivate desselben. Dissert. Freiburg 1880.

[2]) Pharmazeutische Centralhalle 1882, S. 79.

[3]) Pharmazeutische Centralhalle 1896, Nr. 28.

19*

500 g Styrax wurden mit der vierfachen Menge Äther übergossen und dieses Gemisch einen Tag stehen gelassen, indem es von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurde. Nach dem Absetzen wurde abfiltriert und der ungelöste Rückstand im Soxhlet mit Äther erschöpft. Die gesammelten ätherischen Flüssigkeiten wurden einstweilen zur Seite gestellt.

Der mit Äther erschöpfte Rückstand bildete eine braun gefärbte pulverige Masse, gemischt mit Rindenstücken. Letztere wurden entfernt und die pulverige Masse erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgezogen.

Der wässerige Auszug hinterließ nach dem Eindampfen einen sehr geringen Rest, welcher nicht weiter untersucht wurde.

Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein geringer brauner amorpher Rückstand zurück, welchem Vanillingeruch anhing. Dieser Rückstand wurde mit kochendem Wasser extrahiert und der Auszug filtriert. Das Filtrat gab sowohl mit Phloroglucin und Salzsäure als auch mit Pyrogallol und Salzsäure die dem Vanillin eigene Rotfärbung.

Der in Äther, Wasser und Alkohol unlösliche Rest löste sich teilweise in Ammoniak. Aus dieser Lösung schieden sich bei Zusatz von Essigsäure braune Flocken ab. Wahrscheinlich lag hier eine phlobaphenartige Substanz vor.

Diese Annahme wurde bestätigt, als bei einer reinen Styraxart der in Äther unlösliche Teil, nachdem er von beigemischten Zweig- und Rindenstücken gereinigt worden war, dem Einflusse schmelzenden Kaliumhydroxyds unterworfen wurde. Als Produkte der Kalischmelze des in Äther unlöslichen Rückstandes wurden ermittelt: Phenol, Essigsäure, Phloroglucin und Protokatechusäure.

Bei der Verbrennung hinterließ dieser Rest eine grauweiße Asche mit stark alkalischer Reaktion.

Die ätherische Lösung des Styrax wurde nacheinander mit Natriumkarbonat, Natriumbisulfit und Natriumhydroxydlösung ausgeschüttelt.

Zur Isolierung der freien Säuren wurde die ätherische Lösung im Scheidetrichter mit einer Sodalösung 1:1000 ausgeschüttelt. Das Ausschütteln wurde so lange mit frischer Sodalösung wiederholt, bis die abgelassene Flüssigkeit schwach alkalisch reagierte, dann mit dem vom Styrax abgegossenen Wasser gemischt, mit Sodalösung bis zu stark alkalischer Reaktion versetzt und im Wasserbade eingeengt.

Die konzentrierte Lösung der Natronsalze der Säuren wurde mit Salzsäure vermischt, wobei sich ein reichliches Quantum eines

weißen Körpers abschied. Letzterer wurde gesammelt, einige Male aus kochendem Wasser umkrystallisiert, mittelst Knochenkohle entfärbt und schließlich vorsichtig sublimiert.

Die so erhaltenen freien Säuren aus Styrax bildeten farblose Kristalle, welche nach dem Trocknen im Exsikkator bei 133° C. schmolzen und, mit übermangansaurem Kalium erwärmt, Benzaldehydgeruch verbreiteten.

Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_8O_2$:
C = 72.79	72.97%
H = 5.61	5.41%

Die Säure war demnach Zimtsäure. Bei der Untersuchung der Styraxsorten verschiedener Herkunft wurde stets nur diese Säure und niemals Benzoësäure erhalten.

Die von der freien Säure befreite ätherische Lösung wurde zur Prüfung auf in den Äther übergegangene Aldehyde mit gesättigter Natriumbisulfitlösung geschüttelt und die Lösung behufs Zersetzung der gebildeten Additionsverbindungen der Aldehyde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Aus der stark nach Vanillin riechenden Flüssigkeit wurden die Aldehyde mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem vorsichtigen Verdunsten des Äthers hinterblieb eine krystallinische Masse. Diese wurde mit kochendem Wasser erschöpft und in den Exsikkator gestellt. Nach einigen Tagen wurde eine schwach braungefärbte Masse gemischt mit Kristallblättchen erhalten. Es gelang nicht, diese Kristallblättchen weder durch Umkristallisieren aus verschiedenen Flüssigkeiten, noch durch Sublimieren rein zu erhalten. (Auch den Herren K. Dieterich und K. Hildebrand, welche im pharmazeutischen Institute der Universität zu Bern größere Mengen Styrax auf Vanillin verarbeitet haben, gelang es nicht, diesen Körper absolut rein zu erhalten.)

Die Masse hatte einen starken Vanillingeruch, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab mit Pyrogallol + H Cl und Phloroglucin + H Cl Vanillinreaktion.

Obwohl weder durch Verbrennung noch durch Schmelzpunktbestimmung die Identität dieses Körpers bestätigt werden konnte, muß derselbe doch wohl als Vanillin angesehen werden.

Die ätherische von der freien Säure und dem Aldehyde befreite Lösung wurde nun so lange mit einer 1 prozentigen Natronlauge geschüttelt, als diese noch etwas aufnahm. Bisweilen gelang es, diese Ausschüttelung ohne Gallertbildung zu vollziehen. Öfters aber erstarrte

das Gemisch von Äther und Lauge zu einer Gallerte, welche sich auch bei mehrstündigem Stehen nicht wieder in eine ätherische und eine wässerige Schicht trennte. Die Ursache dieser sehr unangenehmen Erscheinung lag offenbar in einer teilweisen Verseifung des Harzkörpers. Dieselbe konnte weder durch rasches einmaliges Ausschütteln der ätherischen Lösung, noch durch Anwendung einer noch mehr verdünnten Lauge vermieden werden. Sehr wahrscheinlich spielt hier auch das in dem Styrax in freiem Zustande anwesende Resinol eine große Rolle, da letzteres mit KOH und NaOH, selbst in bedeutend verdünnten Lösungen unlösliche Verbindungen eingeht.

War Gallertbildung eingetreten so wurde die Masse mit vielem Wasser verdünnt. Nach einiger Zeit wurden dann drei Schichten wahrgenommen: eine ätherische, eine wässerige und am Boden des Gefäßes eine halbfeste. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, die wässerige von der halbfesten abfiltriert und die dritte bei normaler Temperatur auf Tontellern getrocknet. Die wässerige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und der feste Rückstand im Soxhlet mit leicht siedendem Petroläther, welcher über Fett rektifiziert worden war, extrahiert. Es hatte sich nämlich bei einer Vorprobe ergeben, daß dieser Rückstand zum Teil in Äther löslich war (freies Resinol).

Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt und aus der wässerigen Lösung und dem festen Rückstande der Harzkörper, resp. das Resinol abgeschieden.

War nun eine klare ätherische Lösung erhalten worden, sei es sofort dadurch, daß bei der Ausschüttelung keine Gallertbildung eintrat, sei es in der oben angegebenen Weise, so wurde dieselbe so oft mit Wasser geschüttelt, bis letzteres keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Dann wurde die ätherische Flüssigkeit, in welcher die Ester zu suchen waren, durch Destillation vom Äther befreit. Die letzten Spuren Äther wurden durch Einblasen von Luft entfernt.

Es blieb nun eine wohlriechende Flüssigkeit zurück, aus welcher sich im Eisschrank weiße Kristalle absetzten. Nach einigen Wochen wurde die Flüssigkeit mit der Wasserstrahlluftpumpe von den Kristallen abgesaugt und wieder in den Eisschrank zurückgebracht. Auch jetzt wurden von neuem Kristalle abgeschieden, ja selbst bei nochmaliger Wiederholung des Verfahrens blieb Kristallabscheidung nicht aus.

Besser gelang die Trennung der Ester in der von von Miller[1]) angegebenen Weise. Das Estergemisch wurde in leichtflüchtigem Petroläther gelöst, der größte Teil des Äthers durch Destillation

[1]) Liebigs Annalen 188, S. 201.

entfernt und die Lösung einige Stunden beiseite gestellt. Aus der Flüssigkeit hatte sich ein gelbes Öl abgeschieden, von welchem die überstehende Petrolätherlösung abgegossen wurde. Das gelbe Öl sowohl wie die Petrolätherlösung wurden in den Eisschrank gestellt.

Das Öl erstarrte fast ganz zu einer festen aus weißen Kristallbüscheln bestehenden Masse, zwischen der eine braune ölartige Flüssigkeit wahrgenommen wurde. Die Kristalle wurden durch Pressen zwischen Filtrierpapier soviel wie möglich vom beigemischten Öle befreit.

Das Preßpapier wurde mit Petroläther extrahiert, und der Auszug mit der Petrolätherlösung vereinigt. Aus letzterer schieden sich auch weiße Kristallbüschel ab, welche auf einem Filter gesammelt und mit den oben beschriebenen vereinigt wurden. Die Lösung wurde wieder in den Eisschrank gestellt. Nach einiger Zeit konnten von neuem Kristalle erhalten werden, welche durch Filtrieren entfernt wurden. Die Lösung blieb so lange im Eisschrank, bis sich keine Kristalle mehr absetzten, ein Zustand, welcher erst nach 7 Monaten eintrat. Dann wurde dieselbe bei gelinder Wärme von dem geringen Teil des noch vorhandenen Petroläthers befreit und das so erhaltene Gemisch der flüssigen Ester des Styrax mit Wasserdampf destilliert.

Ganz in Übereinstimmung mit den Wahrnehmungen von Millers[1]) gingen nur wenige im Wasser untersinkende Öltropfen über, während der größte Teil der Ester in der Retorte zurückblieb.

Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und der Rückstand im Exsikkator getrocknet. Er bildete eine blaßgelbe, eigentümlich riechende Flüssigkeit, die bei der Verseifung mit wässerigem Kali Äthylalkohol und Zimtsäure lieferte, also aus dem Zimtsäureäthylester bestand. Von einer Verbrennung dieses Esters wurde abgesehen. Äthylalkohol wurde durch Bildung von Acetaldehyd, Zimtsäure durch den Schmelzpunkt und die Permanganatreaktion identifiziert.

Der Ester, welcher in der Retorte zurückgeblieben war, wurde auch mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mittelst Calciumchlorid getrocknet, filtriert und destilliert. Der Rückstand wurde im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Er bildete eine angenehm riechende rotbraune Flüssigkeit, welche bei Verseifung in Zimtsäure (Schmelzpunkt 133°) und Phenylpropylalkohol (Siedepunkt 235°) gespalten wurde. Dieser Ester wurde also als Zimtsäurephenylpropylester identifiziert. Auch hier konnte, da das Resultat mit dem von Millerschen im Einklange steht, von einer Elementaranalyse abgesehen werden,

[1]) Liebigs Annalen 188, S. 120.

doch muß die Substanz neben Zimtsäure-Phenylpropylester noch einen anderen Körper enthalten, der den angenehmen Geruch bedingt. Denn der genannte Ester ist nach Millers Angaben geruchlos oder nahezu geruchlos. Der Riechkörper muß also hier wie bei der Benzoë und dem Acaroid noch gesucht werden.

Die oben beschriebenen Kristallbüschel wurden in heißem Alkohol gelöst, der filtrierten Lösung ein wenig Äther beigefügt und die Flüssigkeit zur Kristallisierung bei Seite gestellt. Es schieden sich gut ausgebildete, farblose Kristalle ab, welche gesammelt und nochmals aus Alkohol umkristallisiert wurden.

Die jetzt erhaltenen, in Büscheln gruppierten Kristallnadeln waren absolut farb- und geruchlos. Der Schmelzpunkt lag bei 44°. Dieselben lieferten bei der Verseifung einerseits die bei 133° schmelzende Zimtsäure, andererseits den bei 250° siedenden Zimtalkohol.

Dieser kristallierte Ester war also Styracin.

Die bei der Abscheidung der aromatischen Ester erhaltene Lösung des Harzes in Natronlauge und der feste Rückstand wurden vereinigt, im Dampfbade flüssig gemacht und mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzt. Es schied sich eine gelbbraune schmierige Masse ab, von welcher in noch heißem Zustande die wässerige Lösung getrennt wurde. Aus letzterer schieden sich bei Abkühlung farblose Kristallblättchen ab, welche, nachdem sie wiederholt aus heißem Wasser umkristallisiert waren, den Schmelzpunkt 133° zeigten und sich auch mit Kaliumpermanganat durch die Entwicklung von Benzaldehyd als Zimtsäure erwiesen.

Die auf dem Boden der Schale zusammengeflossene Harzmasse wurde einige Male mit heißem Wasser gewaschen. Sie bildete nach Abkühlung eine spröde gelbbraune Harzmasse, welche fast geruchlos war. Von einer Schmelzpunktbestimmung wurde abgesehen, da, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, durch die Ausschüttelung mit 1% Natronlauge schon eine teilweise Verseifung des Harzes hervorgerufen war.

Das Harz, das ganz den Charakter eines Harzesters (Resins) besaß — in Wasser schmelzbar und zu goldglänzenden Fäden ausziehbar — wurde sodann mittelst Natronlauge verseift und zwar unter Durchleitung von Wasserdampf, wie es bei analogen Harzuntersuchungen schon mehrmals beschrieben wurde. Bei Verarbeitung von 500 g Styrax forderte die totale Verseifung ungefähr 100 Stunden. Die alkalische Mischung wurde jeden Tag mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Lösung noch heiß filtriert und der zurückbleibende Rest

weiter mit Natronlauge verseift. Bei der Verseifung wurde erst mit 3% dann mit 6% und schließlich mit 10% Natronlauge gekocht. Bei fortschreitender Verseifung nahm die Mischung eine mehr und mehr braune Farbe an, und wurde der mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagene Körper flockiger und heller gefärbt. Dabei büßte das Harz auch langsam seine in heißem Zustande noch zähe Beschaffenheit und seinen Goldglanz ein.

Die bei den täglichen Filtrationen erhaltenen wässerigen Flüssigkeiten wurden vereinigt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und zu einem kleinen Rest eingeengt. Aus diesem Reste wurden später mit verdünnter Schwefelsäure die esterbildenden Säuren abgeschieden.

Außer der dunkler werdenden Farbe ließ sich die fortschreitende Verseifung noch daran erkennen, daß sich am Boden des Verseifungskolbens eine feste Masse abschied, welche ein heftiges Stoßen der Flüssigkeit hervorrief, das nur durch vermehrte Durchleitung von Wasserdampf einigermaßen gemildert werden konnte. Als wir etwas näher mit den Eigenschaften des nachher zu beschreibenden Resinols bekannt wurden, ließ sich feststellen, daß diese feste Masse, welche, wie sich bei der mikroskopischen Prüfung herausstellte, aus kleinen Kristallen zusammengesetzt war, aus dem Natriumsalze des Resinols bestand. Letzteres wurde dann von der Flüssigkeit getrennt, diese weiter erhitzt, das sich wieder abscheidende Resinolnatrium zu der Hauptportion hinzugefügt, und dieses Verfahren so lange wiederholt, als sich aus der alkalischen Lauge bei der Verseifung noch etwas abschied. Als letzteres nicht mehr der Fall war, wurde die Lauge bis auf einen kleinen Rest eingeengt und dieser in noch heißem Zustande mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es schieden sich nur noch wenige unbedeutende Flocken ab, welche gesammelt und mit alkoholischer Natronlauge weiter verseift wurden. Am Schlusse der Verseifung wurde die alkoholische Lösung in verdünnte Schwefelsäure ausgegossen. Ich erhielt dann einige fast farblose Flocken, welche mit der Hauptmasse des Resinols, das durch Zersetzung des Natriumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure erhalten war, vereinigt wurden.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen esterbildenden Säuren wurden einige Male aus kochendem Wasser umkristallisiert und die so erhaltenen farblosen Kristalle sublimiert.

Dieselben schmolzen bei 133°, gaben mit Kaliumpermanganat die für Zimtsäure charakteristische Reaktion und lieferten bei der Analyse folgendes Resultat:

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_8O_2$:
C = 72.8	72.97 %
H = 5.6	5.41 %

Der Harzkörper enthielt als esterbildende Säure nur Zimtsäure.

Der aus dem Natriumsalze mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Körper bildete eine gelbliche spröde Masse. Diese wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt. Die sich abscheidenden wenig gefärbten Flocken konglomerierten durch Hinzufügung von wenig Salzsäure und wurden auf einem Filter gesammelt, dann wieder in Alkohol gelöst, aus der Lösung mittelst Salzsäure enthaltenden Wassers gefällt und diese Operationen noch einige Male wiederholt, bis der sich abscheidende Körper ganz farblos geworden war. Er wurde dann mit Wasser ausgewaschen, auf Tontellern an der Luft getrocknet und im Mörser fein gerieben.

Der Körper in verdünnter Kalilauge gelöst und mit Kaliumpermanganat versetzt, gab die Benzaldehydreaktion nicht mehr, ein Zeichen, daß die Verseifung des Harzesters eine vollständige gewesen war.

Der farblose Körper verbrannte auf dem Platinbleche, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die alkoholische Lösung gab weder mit Eisenchlorid noch mit doppeltchromsaurem Kali eine dunkle Färbung. Mit alkoholischem Bleiacetat entstand ein Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen wieder löste.

Ein Wenig der Substanz mit starker Salzsäure gekocht, schmolz, doch wurde sie augenscheinlich nicht verändert. Es lag also kein Resinotannol vor, vielmehr gab das ganze Verhalten des Körpers Anlaß zu der Annahme, daß dieser zu den Resinolen gerechnet werden mußte.

Der Beweis dieser Voraussetzung wurde folgendermaßen geliefert. Einige Gramme der Substanz wurden unter Erhitzung in 1%iger Kalilauge gelöst und zu der braunroten Lösung nach Abkühlung eine konzentrierte (1:2) Kalilauge gefügt. Es schied sich eine zähe halbflüssige Masse ab. Als sich bei weiterer Hinzufügung von Kalilauge die Menge dieser Masse nicht mehr vermehrte, wurde die klare, wässerige, darüber stehende Lösung abgegossen. Auf Zusatz von verdünnter Säure entstanden nur einige Flocken, deren Anzahl so gering war, daß sie auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, nur einige Milligramme wogen.

Aus der zähen halbflüssigen Masse wurde mit verdünnter Schwefelsäure das Resinol wieder hergestellt.

Aus dem oben beschriebenen Verhalten des Harzalkohols geht hervor, daß bei vollständiger Verseifung des Resins nur ein einziger durch Kalilauge fällbarer Körper aus Styrax erhalten wird. In der alkalischen Lösung bleibt kein zweiter Alkohol zurück.

Die Anwesenheit eines Resinols wurde auch bewiesen durch Lösung des Harzalkohols in Spiritus. Die Lösung wurde mit überschüssiger Kalkmilch in ein staubtrockenes Pulver verwandelt und dieses Pulver mit Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht. Die alkoholische Lösung wurde in Salzsäure enthaltendes Wasser gegossen, der so erhaltene farblose Niederschlag noch dreimal in Spiritus gelöst und mit saurem Wasser gefällt, dann wurde derselbe gesammelt, mit Wasser gewaschen und erst an der Luft, darauf im Exsikkator getrocknet.

Das so erhaltene Storesinol war aschefrei. Es bildet ein weißes, geruchloses, beim Reiben stark adhärierendes Pulver, welches bei 156—161° schmilzt. (Anfangs wurden Schmelzpunkte von 93—96° gefunden, welche aber auf Spuren einer verunreinigenden Substanz und vielleicht auch auf die Anwesenheit von Spuren Wasser zurückzuführen sind.) Die höheren Schmelzpunkte wurden erhalten mit einem Resinol, welches aus kristallisiertem Resinolkalium abgeschieden und bei 105° getrocknet wurde.

Das Resinol löst sich in Alkohol, Methyl- und Amylalkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Phenol, Eisessig und 1%iger Kali- und Natronlauge. Aus dieser Lösung wird es von starker Lauge gefällt. In Petroläther ist es unlöslich.

Selbst bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, der verschiedensten Temperaturen und Konzentrationen gelang es nicht, das Resinol kristallisiert zu erhalten. Es wurden zu diesem Versuche angewandt: Äthyl-, Methyl-, Amylalkohol, Äther, Aceton, Ätheralkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Phenol, Eisessig und Essigäther. Auch wurde Kristallbildung versucht durch Überschichten der alkoholischen Lösung mit Petroleumäther usw.

Bei der Vorprüfung ergab sich die Abwesenheit von N und S.

Die Analyse ergab:

Gefunden: (Mittel aus 5 Analysen)	Berechnet für $C_8H_{13}O$:
76.63	76.80%
10.04	10.40%

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab: 236. Die Formel $C_8H_{13}O$ muß also verdoppelt werden, so daß die Zusammensetzung des Storesinols durch die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ (= 250) angegeben wird.

Storesinol ist daher isomer mit dem aus der Benzoë isolierten Benzoresinol.[1]) Doch fanden wir bei ihm stets etwas weniger Wasserstoff:

Benzoresinol H =	11.01	10.9	10.3	10.69	10.3	10.2 %
Storesinol H =	10.04	9.94	10.10	9.93	10.18	10.04 %

Daß die beiden Resinole nicht identisch sind, geht hervor aus den Schmelzpunkten, welche 156°—161° resp. 274° betragen.

Wie aus verschiedenen Versuchen folgt, stimmen diese zwei Resinole sowohl in ihren chemischen als auch in ihren physikalischen Eigenschaften in vielen Punkten überein.

Die Lösung des Resinols in konzentrierter Schwefelsäure ist rot mit grüner Fluorescenz. Bei der spektroskopischen Untersuchung ergibt sich folgendes: Bei einer gewissen Dicke der Schicht, bei der die Lösung im durchfallenden Lichte orangegelb erscheint, sieht man deutlich ein breites Band zwischen $\lambda = 0.510$ und $\lambda = 0.550\ \mu$, welches bei Vergrößerung der Schichtendicke nach beiden Seiten sich ausdehnt und sich schließlich mit der von Blau heranrückenden Endabsorption vereinigt. Dicke Schichten lassen nur Rot durch.

Die kalt gehaltene Lösung einiger Milligramme Storesinol in 1 cm³ Essigsäure-Anhydrid geht auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure durch Rosenrot in Kirschrot über. Die Lösung fluoresziert. In konzentrierter Lösung wurde beobachtet: Kirschrot — Veilchenblau — schmutzig Grün.

Werden einige Zentigramme Storesinol in 2 cm³ Chloroform gelöst und mit 2 cm³ Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.76 geschüttelt, so wird die Chloroformlösung gelblich-rot gefärbt. Die Schwefelsäure nimmt erst gelbbraune, dann rote Farbe an und fluoresziert grünlich. Der Farbenwechsel beim Verdunsten des Chloroforms auf der Porzellanplatte ist undeutlich.

Wird ein wenig Storesinol mit einem Tropfen Salpetersäure eingedampft, so entsteht ein gelb-bräunlicher Flecken, welcher von Ammoniak mit gelbroter Farbe gelöst wird.

Eine Probe des Storesinols mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Vol. konzentrierter Salzsäure und 1 Vol. Eisenchloridlösung zusammengerieben und vorsichtig zur Trockene verdampft, wird erst violettrot, dann blau und nimmt schließlich eine Mischfarbe an. Der so erhaltene Rest in Chloroform gelöst, liefert bei der Verdunstung des Chloroforms violette, stahlblaue und blaugrüne Farbe. Wurde

[1]) Tschirch u. Lüdy, Arch. d. Pharm. 1893, S. 64. Vgl. auch oben S. 202.

diese Probe derartig abgeändert, daß Storesinol mit wenig Eisenchloridlösung, ein wenig Salzsäure und etwas Chloroform in einem Schälchen bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne verdampft wurde, so wurde der Reihe nach Violett-, Blau- und Grünfärbung erhalten.

Storesinol ist optisch aktiv und zwar wird die Polarisationsebene nach rechts abgelenkt.

In spirituöser Lösung wurden beobachtet:

$$[\alpha]D = + 13^{0} 32' \text{ und } + 13^{0} 30'.$$

Zur Bereitung der Storesinolkaliumverbindung wurde Storesinol in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung heiß mit Stücken Kaliumhydroxyd versetzt und während einiger Minuten gekocht. Beim Erkalten schied sich die Kaliumverbindung in Nädelchen ab. Die kalte Flüssigkeit wurde mit Eiswasser gemischt und von den Kristallen abgesaugt. Die Kristalle wurden einige Male mit kaltem Wasser abgewaschen, bis dieselben rein weiß zurückblieben und dann getrocknet.

Das Storesinolkalium zeigte dieselben Eigenschaften wie die Benzoresinolkaliumverbindung (s. S. 203). So war es ziemlich leicht in heißem, in kaltem Wasser schwierig löslich. Durch Alkohol wurde die Verbindung leicht, durch Äther und Petroläther aber nicht gelöst. An der Luft getrocknet wurde sie teilweise in Äther löslich. Hieraus ergibt sich eine leichte Zersetzbarkeit, bei welcher freies Resinol gebildet wird. Für die leichte Zersetzbarkeit sprechen auch die Ergebnisse der Kaliumbestimmungen der Verbindungen verschiedener Darstellung. Der Kaligehalt wechselte von 6.8—7.55 $^{0}/_{0}$. Ein einziges Mal betrug dieser Gehalt sogar 9.4 $^{0}/_{0}$.

Ein Schluß auf die Zusammensetzung der Verbindungen kann aus diesen Zahlen natürlich nicht gezogen werden.

Die Einwirkung schmelzenden Kalis oder Natrons auf Storesinol ergab die Bildung von Essig- und Salicylsäure.

Die Zinkstaubdestillation wurde im Wasserstoffstrom ausgeführt und zwar im Verhältnisse 1 : 5. In 20 Destillationen wurden aus 100 g Resinol 40 g einer rotbraunen, grün fluoreszierenden Flüssigkeit mit stark aromatischem Geruch erhalten. Dieselbe enthielt Phenol, Benzol und Toluol.

Die trockene Destillation des Storesinols lieferte Phenol (nachgewiesen durch die Reaktion mit Eisenchlorid, die Indophenolreaktion und die Bildung von Pikrinsäure) und Kresol (nachgewiesen mittelst der Diazobenzolsulfonsäurereaktion).

Die Kohlenwasserstoffe bestanden aus Benzol, Toluol und (wahrscheinlich) Phenylacetylen.

Die Bromierungsversuche mit Storesinol lieferten Produkte verschiedener Zusammensetzung.

Acetyl- oder Benzoylderivate des Storesinols zu erhalten, gelang nicht.

Der Methyläther des Storesinols wurde in der Weise bereitet, daß eine konzentrierte Lösung von Storesinol in Methylalkohol mit einem Überschuß von Methyljodid drei Tage am Rückflußkühler gekocht wurde. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung in Wasser gegossen. Aus der trüben Flüssigkeit schieden sich bei Zusatz von wenig Salzsäure gelbe Flocken ab, die auf einem Filter mit Wasser gewaschen und alsdann in Alkohol gelöst wurden. Die Lösung wurde wieder in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag gewaschen und die Manipulationen noch einige Male wiederholt, bis der Niederschlag nicht mehr gelb gefärbt war.

Obwohl es nicht gelang, diesen Körper kristallisiert zu erhalten, wurde doch eine Verbrennung vorgenommen, welche folgende Zahlen ergab:

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{25}O_2CH_3$:
C = 76.98	77.20 %
H = 10.45	10.64 %

Der Körper war also methyliert.

So darf man denn wohl trotz der mißlungenen Acetylierungsversuche dem Storesinol die Formel $C_{16}H_{25}O \cdot OH$ geben und es zu den Harzalkoholen oder Resinolen stellen, um so mehr, als wir es ja als Zimtsäureester im Styrax antreffen. Diesem, das Resin des Styrax (das Storaresin) bildenden Harzester würde demnach die Formel $C_6H_5CH = CH - CO - O - C_{16}H_{25}O$ zukommen. Er bildet etwa 36 % des Styrax.

36 g Storaresin lieferten 23 g Storesinol, was ziemlich genau der Theorie entspricht. Obige Formel angenommen, verlangen 36 g Resin 23.6 g Storesinol. Das α- und β-Storesin Millers sind verschieden stark verseifte Produkte.

Der Harzester, das Storaresin, wird in der Droge von etwas freiem Storesinol begleitet.

Storesinol liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure, Pikrin- und Oxalsäure, sowie einen stickstoffhaltigen Körper.

Bei den Oxydationsversuchen mit Chromsäure konnten kleine Kristallblättchen erhalten werden, wahrscheinlich Benzoësäure.

Die Oxydationsversuche mit Natriumperoxyd gaben kein Resultat. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde o-Phtalsäure und eine in Wasser unlösliche Säure gebildet.

Reduktionsversuche, mit Natriumamalgam und mit Zink in essigsaurer Lösung angestellt, gaben kein befriedigendes Resultat.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagierten nicht.

Der Zeiselsche Versuch verlief negativ.

Verdünnte Schwefelsäure ist, auch bei Erhitzung im Wasserbade, ohne Einwirkung auf Storesinol.

Werden 5 g Storesinol mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure angerührt und in der von Mylius[1]) für den Petroläther-Auszug des Styrax angegebenen Weise nach Verlauf einiger Minuten mit Wasser ausgekocht, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und schließlich getrocknet, so erhält man einen harzartigen Körper, welcher nur teilweise in Äther löslich ist. Der in Äther nicht lösliche Teil löst sich in Chloroform und wird mit Äther in Form farbloser zarter Kristallblättchen niedergeschlagen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 13%. Schon die Bereitungsweise der Substanz deutet darauf hin, daß sie identisch oder nahe verwandt ist mit dem Styrogenin von Mylius. Bei Vergleichung mit diesem Körper, nach der Myliusschen Methode aus dem Petrolätherextrakt erhalten, wurde die Identität endgültig festgestellt.

Als die Einwirkung von Schwefelsäure auf Storesinol von uns noch nicht studiert worden war, wiederholten wir die Versuche von Mylius betreffs der Bildung des Styrogenins. Auch uns gelang, von Styracin, Zimtsäurephenylpropylester und Zimtsäure oder deren Gemenge ausgehend, die Darstellung nicht. Mit dem Petrolätherextrakt gelang die Bereitung aber immer, wenn auch die Ausbeute in der Regel eine geringe war.

Bei der Verseifung des Petrolätherextrakts erhielten wir aber (neben Zimtsäure und den von der Verseifung der Ester herrührenden Alkoholen) Storesinol, so daß wir auf den Gedanken kamen, daß die Bildung des Styrogenins an diese Substanz gebunden sein müsse, wie denn auch die oben beschriebene Bereitungsweise bestätigt.

Es gelang nicht, die Ausbeute über 13% hinauf zu bringen, obwohl verschiedene Versuche mit größeren oder geringeren Mengen Schwefelsäure bei Anwendung verschiedener Temperaturen angestellt wurden. Auch fanden wir, daß bei Verarbeitung von mehr als 5 g Storesinol auf einmal die Styrogeninbildung von Nebenreaktionen begleitet wurde, welche die Ausbeute herabsetzten.

---

[1]) Pharm. Centralhalle 1882, S. 79.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Styrogenin wurde durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Fällen mit Äther gereinigt.

Es bildet farblose, schwach polarisierende, geruchlose Kristallblättchen, welche neutrale Reaktion besitzen und in Wasser sowie in Alkalien unlöslich sind. Dieselben sind leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Phenol, bei normaler Temperatur wenig löslich in Äther, Essigäther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid, hingegen in kochendem Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid ziemlich leicht löslich. Aus letzterer Lösung scheidet sich Styrogenin in der Form von kleinen prismatischen Kristallen ab.

Der Schmelzpunkt der Substanz lag über 360°.

Die Substanz war frei von Kristallwasser und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	van Itallie		Mylius			Berechnet auf
	I.	II.	I.	II.	III.	$C_{26}H_{40}O_3$:
C =	77.94	78.19	77.90	77.70	77.93	78.0%
H =	10.09	9.99	10.05	9.96	9.90	10.0%

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 392 resp. 404, welches mit der Formel $C_{26}H_{40}O_3$ gut übereinstimmt (berechnet 400).

In Natronlauge ist Styrogenin nicht löslich, es konnte weder acetyliert noch durch Kaliumpermanganat oxydiert werden. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Permanganat wurde die Farbe der Lösung durchaus nicht geändert.

Styrogenin gibt die folgenden Farbenreaktionen:

Reaktion von Hesse: Chloroform farblos, Schwefelsäure anfangs gelblich, doch allmählich in schönes Kirschrot übergehend.

Die Lösung in Schwefelsäure zeigte bei spektroskopischer Untersuchung in mittlerer Schicht ein Absorptionsband von $\lambda = 0.550$ bis λ 0.520 μ. Außerdem wurde eine schwache Absorption in dem blauen Teile des Spektrums wahrgenommen. Der Anfang dieser Endabsorption lag bei $\lambda = 0.465\ \mu$.

Reaktion von Liebermann: Erst fuchsinrot, dann kirschrot.

Reaktion von Schulze: Violett. Der Rückstand, gelöst in Chloroform, wurde der Reihe nach violett, stahlblau, blaugrün und grün.

In welcher Beziehung das Styrogenin zu dem Storesinol steht, ist noch nicht anzugeben. Bis diese Beziehung genügend aufgeklärt ist, mag der Name Styrogenin beibehalten werden.

Auch die Einwirkung von Brom und Jodwasserstoffsäure wurde studiert.

In eine Lösung von 3 g Storesinol in 50 ccm Chloroform wurde während 2 Tagen trockenes Bromwasserstoffgas geleitet, die Chloroform-

lösung abdestilliert und der Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen. Der zurückbleibende Rest wurde durch wiederholte Kristallisation aus einer Mischung von Benzol und Alkohol gereinigt und (mit großem Verluste) in farblosen Kristallblättchen erhalten.

Derselbe Körper konnte durch Erhitzen von Storesinol mit 50%iger wässeriger Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzener Röhre erhalten werden. Beim Öffnen der Röhre wurde Druck beobachtet. Die Reinigung des Körpers geschah auf dieselbe Weise und war wieder mit großem Verluste verbunden.

Die erhaltenen Kristallblättchen sind schwer in Alkohol und in Äther, leicht in Chloroform löslich. Sie enthalten kein Kristallwasser, werden bei 210° braun und schmelzen bei ungefähr 280°. Sie erwiesen sich als bromfrei.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{26}O_3$:
C = 72.3	72.18%
H = 9.7	9.77%

Bei der Einwirkung von 50%iger wässeriger Jodwasserstoffsäure wurde unter denselben Bedingungen wie bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure eine kleine Menge (ca. 100 mg) jodfreier Substanz erhalten, welche in farblosen Blättchen kristallisierte, die bei ungefähr 280° schmolzen.

Die Substanz ist also sehr wahrscheinlich identisch mit derjenigen, welche mittelst Bromwasserstoffes hergestellt wurde, worauf auch die folgenden Farbenreaktionen hinweisen.

Substanz erhalten durch Einwirkung von:

	HBr	HJ
Reaktion von Hesse		
Chloroformlösung:	Farblos	Farblos
Schwefelsäure:	Fluoresziert gelblich, anfangs farblos, dann durch Gelb in Kirschrot.	Fluoresziert gelblich, anfangs farblos, dann durch Gelb in Kirschrot.
In mittlerer Schicht bei spektroskop. Untersuch. ein Absorptionsband von	$\lambda=0.545-\lambda=0.533\,\mu$	$\lambda=0.545-\lambda=0.533\,\mu$
Endabsorption anfangend bei	$\lambda=0.465\,\mu$	$\lambda=0.465\,\mu$
	Keine Tropfenfarbe.	Keine Tropfenfarbe.

Reaktion von Liebermann:	Kirschrot—Violett-rot—Braun.	Kirschrot—Violett-rot—Braun.

(Beide Substanzen sind wenig in Essigsäureanhydrid löslich, besser nach Hinzufügung von ein wenig Chloroform, die Liebermannsche Reaktion ist dann auch viel ausgeprägter.)

Reaktion von Schulze:	Violett	Violett
Rückstand gelöst in Chloroform:	Violett—Stahlblau—Blaugrün—Grün.	Violett—Stahlblau—Blaugrün—Grün.

Bei der Reaktion von Hesse wurde bei beiden Substanzen, sowie auch beim Styrogenin einige Male eine Färbung der Chloroformlösung erhalten, die anfangs rot war und durch Violett in Blau überging. Unter welchen Bedingungen die Färbung erhalten werden kann, ist noch nicht aufgeklärt, wahrscheinlich spielt eine kleine Abweichung in dem Wassergehalt der Schwefelsäure hier eine Rolle.

Es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten sein, die Beziehungen dieser Substanzen zu dem Storesinol festzustellen.

Endlich wurden noch Versuche über das Vorkommen von Styrol im Styrax angestellt.

Wie aus der historischen Einleitung (S. 126) hervorgeht, beschäftigten sich viele frühere Forscher mit dem Styrol, welches aus dem Styrax durch Destillation mit Wasserdampf erhalten werden kann. Bekanntlich bildet sich Styrol u. a. durch Erhitzen von Zimtsäure mit Wasser, so daß die Frage, ob Styrol fertig gebildet im Styrax vorkommt, noch immer eine offene ist. Den folgenden Versuch haben wir zur Lösung dieser Aufgabe angestellt:

Wenn sich Styrol im Styrax befindet, muß es sich in der ätherischen Lösung finden, aus welcher das Harz mit Natronlauge ausgeschüttelt wurde und in welcher auch die flüssigen Ester gelöst sind.

Wir destillierten von einer Lösung, die bei Verarbeitung eines Kilos Styrax zurückgeblieben war, den Äther und verseiften den Rückstand (ca. 240 g) mit konzentrierter wässeriger Kalilauge. Als die Verseifung nach 48 Stunden in der Kälte nicht beendet war, wurde am Rückflußkühler gekocht. Die auf der alkalischen Lösung schwimmende Schicht der flüssigen Ester war jetzt in 5 Stunden verschwunden. Nach Abkühlung der Flüssigkeit wurde dieselbe mit Äther ausgeschüttelt und der Äther aus der ätherischen Lösung durch Destillation entfernt. Es blieb eine gelbe, stark riechende Flüssigkeit zurück, welche der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

1. Erst gingen einige Tropfen Äther über, worauf das Thermometer langsam stieg.

2. 90°—105°. Einige ccm Wasser, auf welchem eine farblose Flüssigkeit schwamm. Diese wurde mit Wasser geschüttelt, bis dasselbe nichts mehr aufnahm. Im Wasser konnte durch die Aldehyd-Bildung (mit Platinmoor und Chromsäure) und durch die Jodoformreaktion Äthylalkohol (vom Zimtsäure-Äthylester herrührend) nachgewiesen werden.

Die über dem Wasser stehende Flüssigkeit wurde mittelst Calciumchlorid getrocknet. Die stark lichtbrechende trockene Flüssigkeit kochte bei 144°—146°.

Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für C_8H_8:
C = 92.08	92.31 %
H = 7.88	7.69 %

Es war also Styrol vorhanden.

3. Dann stieg das Thermometer auf einmal bis 220°. Zwischen 220° und 225° gingen nur wenige Tropfen über, welche nicht näher untersucht wurden. Ein großer Teil destillierte aber zwischen 232° und 236°. Aus diesem Teile konnte eine Fraktion bei 235° erhalten werden. Dieselbe bildete eine farblose dickflüssige Masse, welche Phenylpropylalkohol enthielt.

4. Jetzt stieg das Thermometer wieder auf 248°. Zwischen 248° und 250° ging der größte Teil über in Form einer dickflüssigen farblosen Substanz, welche Zimtalkohol war.

5. In dem Destillationskolben blieb ein wenig einer dunkel gefärbten Substanz zurück, die bei der Abkühlung salbenartig wurde und empyreumatischen Geruch hatte.

Von eingehenden quantitativen Bestimmungen wurde abgesehen, da es keine zwei Styraxsorten gibt, welche gleiche Zusammensetzung besitzen. Schon die Bereitungsweise bedingt wechselnde Mengen von Wasser, freien Säuren und Unreinigkeiten.

Der Vollständigkeit wegen mögen jedoch einige Zahlen folgen, welche bei einer augenscheinlich guten Handelssorte erhalten wurden.

Dieselbe enthielt in Äther unlösliche Substanzen 1—2,4 %, freie Zimtsäure (aus der Säurezahl berechnet) 23,0 %, Wasser 14,0 %, Aromatische Zimtsäure-Ester 22,5 %, Styrol und Vanillin 2,0 %, Harz 36,0 %.

Die Säurezahl dieses Styrax betrug 81,0 %, die Verseifungszahl 179,0 %, die Esterzahl 98,0 %, Verseifungszahl des Gemisches von Estern und Styrol 209,0 %.

20*

Aus diesen Zahlen ergibt sich:

Gesamt-Zimtsäure 47.3 %, freie 23.1 %, gebundene 24.2 %, von welchen ungefähr die eine Hälfte auf das Harz, die andere auf die aromatischen Ester kommt. Andere Proben gaben andere Zahlen. Die Zusammensetzung schwankt sehr.

b) Amerikanischer Styrax. (Sweet gum.)

Der amerikanische Styrax, der sog. Sweet gum, stammt von dem über Zentralamerika und das ganze atlantische Nordamerika verbreiteten Liquidambar styraciflua L.[1]) Seine Gewinnung beschreibt Carl Mohr.[2]) Die „Amberbäume“ werden im August nach landesüblicher Weise behufs Abtötung „gegürtelt“, d. h. einige Fuß (engl.) (also etwa 60—90 cm) über dem Boden in einem etwa 20 cm breiten Gürtel vollständig der Rinde beraubt, wobei unter wuchtigen Hieben die Axt ringsum tief in das Splintholz einschneidet. Unter den Bäumen des Waldes widersteht der Amberbaum am längsten den Folgen dieser schweren Verwundung. Zur Zeit der Beobachtung schienen die so behandelten Bäume nur wenig davon gelitten zu haben. Das Harz entquillt dem Stamme da, wo Rinde und Holz sich berühren, allem Anscheine nach dem jüngsten Splintholze allein, in dicken wasserhellen Tropfen, die allmählich erstarren. In der kühleren Jahreszeit findet die Ausschwitzung nur an den wärmeren sonnigen Tagen statt, und stockt schließlich mit dem Eintritt frostiger Nächte gänzlich.

Mohr bemerkt (bereits 1895): „Zufällige Höhlungen in der Rinde sind nicht selten mit Harz angefüllt, allem Anscheine nach dem Splintholze entstammend, denn den allerdings nur oberflächlichen Untersuchungen nach finden sich harzabsondernde Gänge und Behälter in der Rinde nicht vor“. „Bäume, im letzten Frühjahr in derselben Region gefällt und in vollem Safte, zeigten keine Spur harziger Absonderung und in der frisch abgeschälten Rinde gab sich der eigentliche balsamische Geruch nur in schwachem Grade kund. Ebensowenig konnte an der im Juli in der Nähe von Mobile eingesammelten Rinde ein solcher bemerkt werden“. Die Ausschwitzung erfolgt erst

---

[1]) Flückiger, Pharmakognosie S. 136 und Arch. d. Pharm. 3. Reihe, Bd. XX, S. 646. — Americ. Journ. of Pharm. 1874, S. 161 im Auszug: Arch. d. Pharm. 3. Reihe Bd. VI, S. 541. — Americ. Journ. of Pharm. 1885, S. 339. — Pharmacographia S. 246. — Odorographia by J. C. Sawer 1892, S. 248.

[2]) Über das Vorkommen des Balsams von Liquidambar styraciflua. Pharm. Rundschau 1895, S. 57.

im Verlaufe einer gewissen Zeit mehrere Wochen nach der Verletzung des Splintholzes.

Die Verhältnisse liegen also beim Sweet-gum-Baum genau wie beim orientalischen Styrax-Baum.[1]) (Vgl. das Kapitel Harzfluß im botan. Teil.)

Der Balsam von L. styraciflua wird nicht in großen Mengen gesammelt oder dargestellt.

Wegen der Seltenheit des Balsams sind die Angaben über dessen Zusammensetzung nicht zahlreich.

Nach Flückiger[2]) sind die Untersuchungen von Bonastre über den Storax mit amerikanischem Styrax „Baume Copolme du Missisippi" ausgeführt, wobei nicht weniger als 24% Styracin und 7% Oel erhalten wurden. Procter[3]) erwähnt die Abwesenheit der Benzoësäure, welche aber noch in Savers Odorographia als Bestandteil genannt wird.

Eine Abhandlung von Harrison[4]) enthält einige chemische Daten. 4 Unzen des Balsams wurden mit einer wässerigen Lösung von Natriumkarbonat so lange destilliert, als noch Oel überging. Auf dem Destillate schwamm etwa eine halbe Drachme farblosen Oels. Der Inhalt der Retorte wurde vom abgeschiedenen Harz abfiltriert. Aus dem Filtrate wurde Zimtsäure erhalten. Auch wurde Styracin nachgewiesen. Das Destillat wurde für Styrol angesehen. Aus 4 Unzen (1750 Gran) wurden 160 Gran Verunreigungen (Rindenfragmente u. s. w.) ausgeschieden. Die übrig bleibenden 1590 Gran reiner Balsam lieferten 88 Gran Zimtsäure, also $5^1/_2$%. Auf Grund dieser Untersuchung schließt Maisch auf die Identität der beiden Styrax-Sorten.

Endlich hat von Miller[5]), der Anregung Flückigers Folge leistend, eine Probe Sweet Gum analysiert, welche durch Vermittelung des Herrn Dr. Squibb von Wallace in Statesville Nord-Carolina, in den Besitz Flückigers gelangt war. Diese Probe des Balsams stellte eine dunkelbraune, feste, kautschukähnliche Masse dar. von Miller isolierte neben einem rechtsdrehenden Oele, Styrol, Styracin, Zimtsäure-Phenylpropylester und Storesin. Letzteres hatte eine außerordentliche Aehnlichkeit mit den Storesinen des Balsams von Liquidambar orientalis.

Zu unserer Untersuchung wurde ein Balsam benutzt, welcher von den Herren Lehn und Fink in New-York bezogen worden war. Zur Vergleichung wurde noch eine kleine Probe herangezogen, welche von Prof. Mohr in Mobile selbst gesammelt und mir gütigst übersandt worden war.

---

[1]) Vgl. Moeller a. a. O. und Svendsen, Dissertation, sowie van Itallie, Über d. oriental. und amerikan. Styrax. Dissertation Bern 1901.

[2]) Pharmakognosie S. 136.

[3]) Proceed. Americ. Pharm. Associat. 1865, S. 160.

[4]) Amer. Journ. pharm. 1874 p. 161 und 1885 p. 339 (auch Arch. Ph. (3) 6 S. 541).

[5]) Arch. d. Pharm. 3. Reihe Bd. XX, S. 648.

Als die Untersuchung des aus New-York bezogenen Balsams beendet war, wurden die erhaltenen Ergebnisse im großen und ganzen an der authentischen Probe aus Mobile bestätigt.

Das aus New-York bezogene Sweet Gum bildete eine halbfeste, schmierige, graue Masse mit weißlichen, kristallisierten Partikelchen, gemischt mit Rinden- und Holzfragmenten.

Der von Prof. Mohr gesammelte Balsam war heller gefärbt und enthielt mehr kristallinische Teile.

Der Geruch der beiden Sorten war dem des asiatischen Styrax ähnlich, nur erinnerte er mehr an den Geruch der Benzoë.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren denen des asiatischen Styrax gleich. Der Balsam löste sich bis auf Rindenstücke fast ganz in Äther, Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, Amylalkohol, Eisessig und Aceton, zum größten Teile in Benzol und Chloroform und nur teilweise in Toluol und Petroläther.

Die Untersuchung wurde in derselben Weise vorgenommen wie beim asiatischen Styrax ausführlich angegeben worden ist, sodaß für den Modus operandi darauf verwiesen werden kann. Auch wurden im allgemeinen bei den Ausschüttelungen und der Verseifung die gleichen Beobachtungen gemacht.

Die im Balsam enthaltene freie Säure bildete farblose Kristallblättchen, welche durch Kristallisierung und Sublimation gereinigt, einen Schmelzpunkt von 133° aufwiesen und bei der Erhitzung mit Kaliumpermanganat den Geruch von Benzaldehyd entwickelten.

Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 72.87	72.97 %
H = 5.49	5.41 %

Die freie Säure war also auch hier Zimtsäure.

Auch hier wurde ein Aldehyd kristallinisch abgeschieden, welcher aber nicht ganz rein zu erhalten war. Derselbe hatte Vanillingeruch, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab mit Phloroglucin und Salzsäure die Vanillin kennzeichnende Reaktion. Auch mit Pyrogallol und Salzsäure wurde die entsprechende blau-violette Färbung beobachtet.

Der Aldehyd muß also als Vanillin angesehen werden.

Die mit verdünnter Sodalösung, konzentrierter Bisulfitlösung und 1 %iger Lauge ausgeschüttelte ätherische Lösung wurde durch Destillation vom Äther befreit. Die zurückbleibenden Ester wurden in der beim gewöhnlichen Styrax beschriebenen Weise in einen festen und einen

flüssigen Teil zerlegt. Der feste Teil war hier in einem größeren Quantum als bei der oben erwähnten Styraxsorte anwesend.

Dieser feste Teil wurde einige Male aus Ätheralkohol umkristallisiert und bildete nach dem Trocknen im Exsikkator rein weiße, geruchlose, nadelförmige Kristalle, welche bei 44° schmolzen.

Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_7COO \cdot C_9H_9$.
C = 81.6	81.81 %
H = 6.15	6.06 %

Bei der Verseifung wurde die Substanz in Zimtsäure (Schmelzpunkt 133°) und Zimtalkohol getrennt, wodurch die Identität mit Styracin bewiesen ist. Der Zimtalkohol wurde durch Ausschütteln mit Äther isoliert und durch den Siedepunkt (250°) identifiziert.

Als sich aus dem flüssigen Teile der Ester keine Kristalle mehr absetzten, wurde derselbe mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthielt nur Spuren einer flüchtigen Substanz. Letztere wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther ließ nach der Verdunstung aber so wenig zurück, daß von einer näheren Untersuchung abgesehen werden mußte. Wenn im Sweet Gum Zimtsäure-Äthylester anwesend ist, so steht er der Menge nach sehr zurück gegen die an und für sich schon geringe Quantität, welche sich im asiatischen Styrax befindet.

Der Ester, welcher in der Retorte mit Wasser gemischt zurückgeblieben war, wurde gesammelt und getrocknet. Er stellte eine gelbbraune, dickflüssige, angenehm riechende Masse dar, welche bei Verseifung Zimtsäure und Phenylpropylalkohol lieferte. Die Zimtsäure wurde an ihrem Schmelzpunkte (133°) und dem Verhalten Permanganat gegenüber erkannt. Den Phenylpropylalkohol schüttelten wir mit Äther aus, verdampften den Äther und bestimmten den Siedepunkt der zurückgebliebenen Flüssigkeit. Der größte Teil derselben ging zwischen 234° und 237° über.

Die Anwesenheit des Zimtsäure-Phenylpropylalkohols ist hiermit festgestellt.

Aus der Ausschüttelung mit 1%iger Lauge wurde das Harz mit Salzsäure gefällt, durch Erhitzung zusammengeschmolzen und durch wiederholtes Waschen mit heißem Wasser von der anhaftenden Säure befreit. Aus diesem Wasser konnte wieder Zimtsäure (identifiziert durch den Schmelzpunkt und die Permanganatreaktion) gesammelt werden.

Die Verseifung des Harzes, ausgeführt in der beim orientalischen Styrax beschriebenen Weise, nahm verschiedene Tage in Anspruch. Bei fortschreitender Verseifung, mit welcher die Abscheidung der

Natronverbindung des Resinols Hand in Hand ging, nahm die alkalische Flüssigkeit auch hier eine dunkle Farbe an, welche bei Zusatz von Säuren verschwand.

Die Verseifung wurde auch hier als beendet betrachtet, als das mit Säure abgeschiedene Resinol, in Kalilauge gelöst, die Permanganatreaktion nicht mehr gab.

Aus den verschiedenen Laugen wurde die gebundene Säure mittelst Salzsäure, aus der Resinol-Natriumverbindung das Resinol abgeschieden, welches Styresinol genannt wurde.

Die harzesterbildende Säure wurde mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert und schließlich sublimiert.

Sie bildete farblose Kristallblättchen, welche bei 133° schmolzen und mit Kaliumpermanganat Benzaldehyd lieferten.

Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_8O_2$:
C = 72.77	72.97 %
H = 5.5	5.41 %

Die esterbildende Säure war also Zimtsäure.

Ein Tannol war nicht anwesend. Der Beweis wurde in gleicher Weise erbracht wie bei dem orientalischen Storax.

Das erhaltene Styresinol hatte fast dieselben Eigenschaften wie das Storesinol. Es bildet ein weißes geruchloses Pulver, das aus den verschiedensten Flüssigkeiten (man vergleiche Storesinol) nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Die Lösungsverhältnisse lagen ähnlich wie beim Storesinol. Der Schmelzpunkt wurde bei 161—162° gefunden.

Das Resinol war stickstoff- und schwefelfrei und lieferte beim Verbrennen keine Asche.

Die Analyse ergab:

Gefunden: (Mittel von 3 Analysen)	Berechnet für $C_8H_{13}O$:
C = 76.86	76.80 %
H = 10.32	10.40 %

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben 233 und 243.

Die Formel $C_8H_{13}O$ muß also verdoppelt werden, sodaß die Zusammensetzung des Styresinols durch die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ (= 250) angegeben wird.

Storesinol ist daher isomer mit Benzoresinol und mit Storesinol.

Die Lösung des Styresinols in konzentrierter Schwefelsäure ist rot mit grüner Fluoreszenz. Bei der spektroskopischen Untersuchung zeigt sie dasselbe Verhalten wie die entsprechende Storesinollösung,

nur dehnt sich das Absorptionsband von $\lambda = 0.520 - \lambda = 0.550\ \mu$ aus. Da die Konzentrationen aber nicht ganz genau hergestellt wurden, liegt die Abweichung vielleicht daran, und wird das Absorptionsband beider Lösungen wohl ziemlich die gleiche Lage haben.

Bei der Liebermannschen Cholestolreaktion geht die anfangs rote Farbe in Kirschrot-Violett und Hellgrün über. Bei der Salkowski-Hesseschen Reaktion färbt Styresinol die Schwefelsäure erst gelb, dann blutrot mit grüner Fluoreszenz; das Chloroform wird kirschrot, die Tropfenfärbung bei Verdunstung der Chloroformlösung ist erst undeutlich blau, dann gelbbraun. — Bei der Reaktion mit Salpetersäure (nach Schulze) ist der Rückstand gelb-bräunlich, dessen Lösung in Ammoniak gelb-rot. — Bei der Eisenchloridprobe sind die ungelösten Partikelchen erst rot-violett, dann rein violett. Bei der Verdunstung ihrer Lösung wurde violett-stahlblaue und schmutzig grüne Farbe beobachtet.

Auch Styresinol ist optisch aktiv und zwar dreht es die Polarisations-Ebene nach: $\alpha D = + 52^{0}$.

Die mit dem Styresinol vorgenommenen Versuche behufs Ermittelung der Konstitution dieses Körpers hatten den gleichen Verlauf als die, welche mit Storesinol angestellt worden waren.

Das erhaltene Styresinolkalium kristallisiert in feinen weißen Nadeln. Die Kalibestimmungen gaben sehr auseinander gehende Zahlen.

Bei der Kalischmelze wurde das Resinol langsam angegriffen. Auch hier wurden Essigsäure und Salicylsäure durch die bei Storesinol angegebenen Reaktionen nachgewiesen.

Die trockne Destillation lieferte eine rot-braune Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz. Nachdem die Phenole durch Natronlauge isoliert und durch nachherige Übersättigung mit Salzsäure aus der Lösung frei gemacht worden waren, wurden dieselben mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung durch Destillation vom Äther befreit und der Rest in den Exsikkator gestellt. Es wurde eine braune nach Phenol riechende dicke Flüssigkeit erhalten, in welcher einige kleine Kristalle wahrgenommen wurden. Die Untersuchung dieser Masse brachte den Beweis für die Anwesenheit von Phenol und Kresol.

Die aus der ätherischen Lösung erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden nach Digestion mit metallischem Natrium fraktioniert destilliert. Bei der Untersuchung der einzelnen Fraktionen wurden Benzol und Toluol ermittelt.

Bromierungsversuche lieferten zwar bromhaltige Produkte, doch konnten dieselben nicht kristallisiert erhalten werden.

Methoxylgruppen konnten mit der Zeiselschen Probe, Aldehyd- und Ketongruppen mit Phenylhydrazin und mit Hydroxylamin nicht nachgewiesen werden.

Die Acetylierungs- und Benzoylierungsversuche verliefen resultatlos.

Die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure lieferte neben Oxal- und Salpetersäure Nitroverbindungen.

Bei der Oxydation mit 2% Kaliumpermanganatlösung, welche in der schon beim Storesinol ausführlich beschriebenen Weise vorgenommen wurde, fanden wir neben unverändertem Styresinol, o-Phtalsäure und eine in Wasser unlösliche Säure. Letztere löst sich leicht in Kalilauge und schmilzt bei 188—190°. 100 mg dieser Säure brauchen 4 cm³ Norm. Lauge zur Sättigung. Ob hier ein einheitlicher Körper vorliegt, muß, da die Substanz nicht kristallisiert erhalten wurde, dahingestellt bleiben.

Reduktionsversuche mit Zink in essigsaurer Lösung und mit Natriumamalgam hatten keinen Erfolg.

Die Einwirkung von Schwefelsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure lieferte mit den bei Storesinol angegebenen Körpern ähnliche Produkte, welche sowohl in Kristallform, als auch im Schmelzpunkt, Farbenreaktionen und deren spektroskopischen Eigenschaften mit diesen übereinstimmten.

Styresinol schließt sich in fast allen Eigenschaften dem Storesinol an. Es hat dieselbe Zusammensetzung $C_{16}H_{26}O_2$, denselben Schmelzpunkt (161—162°) und verhielt sich bei den verschiedenen angestellten Versuchen ganz wie das Storesinol. Wir würden beide Körper als identisch betrachten, wenn nicht das spezifische Drehungsvermögen (+13° 30′ und +52°) so bedeutend auseinander liefe. Vorläufig ist es ratsamer, beide Körper für isomere Verbindungen anzusehen. Erst dann, wenn eine spätere Untersuchung, welche vom kristallisierten Resinole ausgeht, die erhaltenen Resultate bestätigt hat, kann endgültig die Beziehung der beiden Resinole zueinander festgestellt werden.

Der Nachweis des Styrols gelang in gleicher Weise wie bei dem asiatischen Styrax. Die Menge des aus dem Estergemisch abgeschiedenen Styrols war aber bei dem amerikanischen Styrax geringer. Der Siedepunkt lag auch hier zwischen 144—146°.

Zu den quantitativen Bestimmungen benutzten wir einen Teil des Sweet Gums, welcher von Prof. Mohr in Mobile gesammelt worden war.

Es wurden gefunden: in Äther unlöslich 3.12, freie Zimtsäure (aus der Säurezahl berechnet) 23.4, aromatische Ester ca. 24.8, Styrol und Vanillin 2.0, Harz 45.0.

Die Säurezahl dieses Balsams betrug 89.3, die Verseifungszahl 192.7, die Esterzahl 103.4, Verseifungszahl des Gemisches von aromatischen Estern und Styrol 205.1. Aus diesen Zahlen ergibt sich: Gesamt-Zimtsäure 50.93 %, freie Zimtsäure 23.40 %, gebundene Zimtsäure 27.53 %. Von dieser in Form aromatischer Ester gebunden: ca. 14.5 %.

Die Abweichungen zwischen dem orientalischen und dem amerikanischen Styrax sind, abgesehen noch von der möglichen Identität der beiden Resinole, nur gering. Die kleine Menge Zimtsäure-Äthylester, welche wir im orientalischen Styrax fanden und die in dem uns zur Verfügung stehenden amerikanischen Styrax fehlte, macht den Hauptunterschied aus. Die verschiedene Gewinnungsart der beiden Sekrete dürfte zum größten Teile die kleinen Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften erklären.

c) Harze von Altingia excelsa Noronha.

α) Rasamalaharz. Kindaï Harz.

Mit vorstehendem Namen wird das Harz von Altingia[1]) excelsa Noronha (Liquidambar Altingiana Blume) bezeichnet.

Wir müssen hier eine kurze Bemerkung[2]) vorausschicken, da, wie Vorderman[3]) mitteilt, in den Molucken verschiedenen Produkten der Namen Rasamala gegeben wird.

Geht man der Geschichte der *Altingia excelsa* Noronha (welche früher mit dem Namen Liquidambar altingiana Bl. bezeichnet wurde) nach, dann ist man erstaunt, nicht allein über die Leichtfertigkeit, mit welcher der eine Autor dem anderen nachgeschrieben hat, sondern auch über die falschen Tatsachen, welche bis in die letzten Jahrzehnte über Rasamala mitgeteilt worden sind. Wir haben uns bemüht, die ursprünglichen Verfasser nachzulesen und wollen jetzt kurz und in chronologischer Folge über diese Literatur berichten.

Rumphius[4]) beschreibt unter dem Namen „Lignum Papuanum" (Caja Rasamala) das Holz eines Baumes, welchen er niemals gesehen hatte und sagt bei dieser Beschreibung: Videtur haec arbor eadem esse, quae in Thesaur. Zeyl. pag. 28 vocatur Arbor Kackuriaghaha odorata, ex qua fluit Gummi Elemi, Herm. Mus. Zeyl. pag. 52 de qua reliqua vide in Thes. Zeyl. l. c.

---

[1]) Nach dem General-Gouverneur A. W. Alting genannt.

[2]) Das Nachfolgende hat Herr van Itallie redigiert.

[3]) Teysmannia V. 1894, S. 108.

[4]) Herbarium Amboinense II, 57.

Blume[1]) erklärte das Lignum Papuanum für synonym mit dem Holze von Liquidambar altingiana und auch Hasskarl[2]) indentifiziert Rasmala oder Rosmala mit L. altingiana. (Das javanische Rasamala heißt im arabischen Rasemmalla, in Cochin-China Rosa-malla, in der Sprache der Papuas Roessimal.[3])

Inzwischen hatte Noronha, ein spanischer Forschungsreisender und Botaniker von der ausgezeichneten (voortreffelyke) Altingia[4]) eine Beschreibung gegeben und es lohnt sich derselben einige Stellen zu entnehmen. Im Vorberichte zu dem fünften Teile der Verhandlungen schreibt der Vorstand der Gesellschaft, daß in diesem Bande angetroffen wird: „De beschryving van eene plant, in de Maleische taal genoemd Rasamala, doch in de kruidkunde bekend on der naam van Styrax.“[5])

Noronha überschreibt seinen Bericht: Altingia excelsa Malaice et Javanice Rasamala. Lignum Papuanum Rumphii.

Der Beschreibung seien nur die Teile entnommen, welche bemerkenswert erscheinen. „Radices sunt crassissimae, terram profunde fodientes, cortice crasso, aromatico rubro tectae, odorem gratissimum styracinum spirante. Substantia interior radicum fragantior evadit, odore quasi ex Narcisso et Benzoino mixto praedita. Oleum affluens consistentiam mellis et colorem primum habet, postea vero fissuris corticis congrumatum parum albescit, translucididumque apparet cristalli ad instar, guttae praesertim, quae scobem non tangunt. Omem fere trunci longitudinem varia occupant stolypodia et epidendra laetissime viridia, parasitarum modo,“ etc.

Ruft der Styraxgeruch, welchen Noronha den Wurzeln zuschreibt, schon einigen Zweifel wach, ob genannter Autor wohl gut beobachtet hat, so steht seine Mitteilung betreffs der grünen Baumfarne ganz in Widerspruch mit den Aussagen Junghuhns. Dieser Forscher, welcher sich in eingehender Weise mit dem Rasamala-Baum (L. altingiana), „de vorst dezer (scil. Javaansche) wouden“ beschäftigt hat, schreibt[6]) „Aan de Rasamalastammen daarentegen hecht zich slechts zelden eene parasietplant. Eene gladde heldergrys gekleurde bast omschorst den slank gegroeiden stam“.[7]) Dieses in Gegensatz zu den übrigen Bäumen, welche mit einer großen Anzahl Lianen, Farnen und anderen Epiphyten bedeckt sind.

In der Beschreibung von Noronha finden wir die Worte: Malaici et Javani hanc arborem univoce Rasamala vocant.

Rumphius in suo Herbario Amboinensi de ligno Papuano, Caju Rasamala, commemorationem facit, sed descriptionem et figuram arboris nullo modo exhibit, quia eam nunquam vidit Rumphius etiam addit, nullam resinam ex hac arbore fluere, lignumque nullum fere odorem. Credo potius, clarissimum hunc virum deceptum fuisse et relationibus fallacibus praestitisse fidem.

---

1) Rumphia.

2) Aanteekeningen over het nut door de bewoners van Java aan eenige planten van dat eiland toegeschreven. 1845, S. 105, Nr. 773.

3) Miquel, Flora Indiae Batavae I, S. 836.

4) Verhandelingen van het Bataviaasch genootschap van Kunsten en Wetenschappen V, 1827, S. 41.

5) Die Beschreibung einer Pflanze, in der malaischen Sprache genannt Rasamala, doch in der Botanik unter dem Namen Styrax bekannt.

6) Java, deszelfs gedaante, bekleeding inwendige structur Amsterdam 1850, I, S. 442.

7) An den Rasamalastämmen setzt sich nur selten eine Parasitenpflanze fest. Eine hellgrau gefärbte Rinde bekleidet den schlank gewachsenen Stamm.

Ferner, die Abhandlung des Londoner Apothekers Petiver in Act. Philosoph. Reg. Societ. Londinensis Nr. 313 erwähnend, schreibt Noronha wörtlich: Hodie dicere audeo, oculis meis fidem praestans, Styracem liquidum officinarum ex vera arbore Rasamala fluere, ab Arabibus Raseinmalla legitime dicta, a Papuanis Russimal a Persianis Miha et a Cochinchinensibus Roza-malla. Omnes huius partes arboris excisae succum lachrymosum resinosum fundunt odoratissimum, qui est verus Styrax liquidus officinarum, ab Arabibus depuratus et defaecatus, atque ex Moka et Isaphan in Europam allatus.

Wer nur einmal das Rasamalaholz in Händen gehabt hat, bemerkt sofort, daß Noronhas Angaben durchaus nicht zutreffend sind und wenn der leider zu früh gestorbene Boerlage, der sich um die Javanische Flora höchst verdient gemacht hat, nicht schon das Geschlecht Altingia von dem Geschlechte Liquidambar getrennt hätte, so würden allein schon phytochemische Gründe diese Trennung befürworten; so groß ist der Unterschied zwischen dem Styrax und dem Rasamalaharz.

Junghuhn[1]) beschreibt Rasamalaharz als ein wohlriechendes, feines Harz, von den Sudanesen Kandai genannt, welches aus der Borke mit Honigkonsistenz fließt, an der Luft bald fest wird und die Spalten der Borke füllt; in alten Bäumen, in Hohlräumen und Öffnungen wird das Harz in großen Massen unregelmäßiger Form angetroffen. Derartige Harzmassen finden sich nur in den oberen Teilen des Stammes und können erst durch Fällung des Baumes erhalten werden. Die Javaner gebrauchen das Harz als Benzoë.

Wenn es noch nötig wäre, Noronhas Angaben richtig zu stellen, so könnte auf eine Mitteilung von de Vrij an Wiggers hingewiesen werden[2]). Ersterer hatte Wiggers versichert, daß es ihm nicht gelungen sei, aus den stattlichen Stämmen des L. Altingiana einen Balsam zu gewinnen, und daß es ein Irrtum wäre, davon einen in früheren Zeiten vorkommenden orientalischen Styrax abzuleiten. Dagegen hatte de Vrij daraus ein gelbliches Hartharz gewonnen. Im Jahresbericht f. 1866 kommt Wiggers noch kurz auf diese Sache zurück, ohne neues Material über Rasamala beizubringen.

Eine Untersuchung durch de Vrij mit dem von ihm gesammelten Harze scheint nicht stattgefunden zu haben; wenigstens findet sich dieselbe nirgendwo erwähnt.

Möller[3]) dagegen hat das Rasamalaholz von de Vrij in Händen gehabt und auch eine mikroskopische Untersuchung an einem jungen Zweige von Altingia excelsa angestellt. Das von de Vrij gesammelte Harz bestand aus flachen, eckigen, hellgelben, bernsteinartigen, durchsichtigen Stücken. Dieselben sind sehr spröde, im Bruche glasglänzend, an der Oberfläche matt, geruch- und geschmacklos. In Wasser löst sich bloß der matte Beschlag der Oberfläche, in Alkohol bleibt nur ein kleiner Rückstand, welcher aus sehr destruierten Pflanzenresten besteht. Schmelzpunkt 94° C.

Eine zweite Probe, welche von Zollinger herrührte, hatte den Schmelzpunkt 99° C. und war von brauner, stellenweise schwarzer Farbe. Die Einschlüsse des Harzes erwiesen sich als Pflanzenfragmente und Insektenreste.

---

[1]) l. c. S. 443, 444.

[2]) Cannstatts Jahresbericht 1865, S. 26.

[3]) Zeitschr. des Allg. österr. Apoth.-Vereins XII, S. 593; Jahresbericht 1874, S. 70.

Kehren wir jetzt zu der Abhandlung von Vorderman zurück, dann finden wir, daß in der Javanischen Medizin mit dem Namen Rasamala zwei heterogene Substanzen bezeichnet werden.

Wenn von Getah Rasamala gesprochen wird, so versteht man darunter Styrax liquidus und niemals das Harz von Altingia excelsa. Dieses Harz ist nach Vorderman sehr selten, wird öfters (nicht immer) in alten Kimalabäumen (Name, welchen die Sundanesen der Altingia excelsa geben) angetroffen und, mit Tabak gemischt, geraucht, oder als wohlriechendes Harz verbrannt.

Die zweite Form, unter welcher das Rasamala der Doekoens (Javanische Medizinfrauen) bekannt ist, ist eine wohlriechende Holzart, welche nach Teysmann von Canarium microcarpum Wlld. stammt.

Von van den Burg[1]) wird der Styrax liquidus noch irrtümlich von Altingia excelsa abgeleitet.

Schließlich möchten wir noch erwähnen, daß nach Miquel[2]) Altingia excelsa in den Berggegenden des Sunda-Archipels gefunden wird, vornehmlich im westlichen Teile Javas, auf Neu-Guinea und einigen Inseln des roten Meeres, in Cochinchina und Vorder-Indien.

Wie schon erwähnt, haben wir nur einige vorläufige Untersuchungen mit dem Rasamalaharze angestellt, um sein gegenüber dem Styrax ganz abweichendes Verhalten klar zu legen. Es liegt aber in unserer Absicht, die Untersuchung später fortzusetzen.

Für die Untersuchungen verfügten wir über 3 Sorten Rasamalaharz. Zwei dieser Sorten verdanken wir dem Direktor des botanischen Gartens in Buitenzorg, Herrn Prof. Dr. Melch. Treub, während der Direktor der Gouvernements Kina-Plantage in Lembang, Herr P. van Leersum, uns eine dritte größere Menge freundlichst überließ.

Zwei dieser Rasamalasorten waren identisch, dieselben waren zusammengesetzt aus lose aneinanderhaftenden, schwach bestäubten Stücken, welche hellgelb gefärbt und im Bruche glasglänzend sind. Beim Kauen zerfallen sie zu Pulver. Beide Sorten, welche mit dem Namen Rasamala bodas (weiß) bezeichnet waren, stammen von einem Alting-Baum mit weißem Holze. Die andere Sorte bestand aus einem Konglomerat aneinanderklebender brauner Harzstücke. Sie trägt den Namen Rasamala beureum (rot) und stammt von einem Baume mit rotem Holze. Wie Herr Dr. Greshoff mitteilt, sind beide Bäume identisch mit Altingia excelsa.

Der Geruch der beiden Sorten ist sehr aromatisch und erinnert an den Geruch von Zimt, Pfeffer und Terpentin. Bei Rasamala beureum ist der Zimtgeruch sehr stark.

Wir benutzten nur die gelbe Sorte (Rasamala bodas) für die Untersuchung. Der Schmelzpunkt wurde bei diversen Stücken ver-

[1]) De Geneesheer in Nederlandsch-Indië.

[2]) a. a. O.

schieden gefunden (65°—80°) und ist derselbe wohl abhängig von der Menge des anwesenden ätherischen Öles. Das Harz bildete in geschmolzenem Zustande eine klare hellgelbe Flüssigkeit.

Um einige Anhaltspunkte betreffs der Löslichkeitsverhältnisse zu erhalten, wurde die Löslichkeit geprüft. Es war in Alkohol, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig zum Teile löslich, in Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol zum größten Teile löslich, in Natronlauge und Aceton wenig löslich.

Bei der Lösung in Äther, Essigäther, Chloroform und Benzol blieben gummiartige gequollene Massen zurück, welche nicht in Wasser löslich waren.

Die Löslichkeit wurde auch einigermaßen quantitativ ermittelt: 20 g pulverisiertes Harz wurden hintereinander während jeweils 8 Tagen mit Petroläther, Äther, Alkohol und Wasser kalt extrahiert. Bei dieser Extraktion wurden aufgenommen: Von Petroläther 14.62 %, von Äther 67.07 %, von Alkohol 1.50 %, von Wasser 0.30 %, Rückstand 16.51 %.

Der Rückstand wär zusammengesetzt aus der schon erwähnten gummiartigen Substanz und hatte einen Aschengehalt von 0.54 %.

Der in Petroläther lösliche Teil blieb firnißartig zurück und hatte in hohem Maße den Geruch des Harzes.

Die Lösung in Alkohol enthielt einen Gerbstoff.

Bei der Destillation mit Wasser wurde ein Destillat erhalten, das nur ganz wenig Öl enthielt. Die Reaktion des Destillates war sauer.

500 g Harz wurden in Äther gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde in der üblichen Weise mit 1 ‰-Sodalösung, konzentrierter Bisulfitlauge und 1 %-Natronlauge ausgeschüttelt.

Aus der Lösung in Äther wurden nur einige Zentigramm farbloser Kristalle erhalten, welche mit Kaliumpermanganat Benzaldehyd-Geruch entwickelten. Sie können also vorläufig als Zimtsäure betrachtet werden.

Aus der Bisulfitlösung wurden einige Tropfen Aldehyd mit deutlichem Benz- und Zimtaldehyd-Geruch erhalten.

Bei Oxydation (nach Behrends[1]) auf dem Objektträger mit Chromsäure und Schwefelsäure, wurde Benzoësäure erhalten.

Wir versuchten beide Aldehyde durch Destillation zu trennen, was indessen nicht gelang. Zwar zeigte das erste Destillat aus-

[1]) Behrends, Anleit. zur mikrochem. Analyse. Organ. Teil, S. 59.

schließlich Benzaldehyd-Geruch, doch besaß das damit bereitete Phenylhydrazon braune Farbe, so daß von einer Schmelzpunktbestimmung abgesehen werden mußte.

Ein anderer Teil des Aldehydgemisches wurde einige Male mit Wasser ausgeschüttelt, um den leichter löslichen Benzaldehyd zu entfernen. Die Lösung gab wieder ein braun gefärbtes Hydrazon. Der in Wasser nicht gelöste Teil wurde benutzt, um Zimtaldehyd auch auf andere Weise als durch den Geruch nachzuweisen, und zwar durch die Bildung der Oxydationsprodukte, Benzoësäure und Essigsäure, von welchen (wegen der Anwesenheit des Benzaldehyds) allein letztere Bedeutung hat.

Der Rückstand wurde mit Chromsäure und Schwefelsäure destilliert und das Destillat in Natriumkarbonat aufgefangen. Die Lösung wurde eingedampft und im Rückstande die Essigsäure sowohl mittels der Kakodylreaktion als auch durch die Bildung von Natriumuranylacetat nachgewiesen.

Die ätherische Lösung zeigte bei der Ausschüttelung mit 1%iger Natronlauge große Neigung zum Gelatinieren. Es gelang nicht, die Lösung ganz von Harz zu befreien. Aromatische Ester sind sehr wahrscheinlich nicht anwesend.

Der Rest der ätherischen Lösung hinterließ eine ziemlich große Menge festes Harz. Da eine Trennung der verschiedenen Harzsubstanzen in der angegebenen Weise nicht gelungen war, haben wir noch den folgenden Versuch angestellt.

100 g Rasalamaharz wurden mit Alkohol extrahiert und das flüssige Extrakt in Wasser ausgegossen. Die abgeschiedene Harz-Substanz wurde gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet (1 g dieses Harzes, das schwach sauer reagierte, verbrauchte zur Sättigung 1,7 $^{n}/_{2}$-KOH, zur Verseifung 1,8 $^{n}/_{2}$-KOH. Es sind also keine Ester anwesend). Das Harz gab, in Chloroform und in Essigsäureanhydrid gelöst mit Schwefelsäure Cholestol-Reaktion.

Das von dem Harze getrennte Wasser reagierte sauer und enthielt wieder ein wenig Zimtsäure. Das Wasser hatte einen bitteren Geschmack, vielleicht von einem Bitterstoffe herrührend.

Das mit Alkohol extrahierte Harz wurde mit Äther erschöpft und das Extrakt in sauren Alkohol ausgegossen. Es entstand ein kautschukartig zusammenfließender farbloser Niederschlag, welcher an der Luft getrocknet wurde.

Das mit Äther erschöpfte Harz ließ die mehrmals genannte gummiartige Substanz zurück. Mit starker Salzsäure gekocht ging

diese Substanz langsam in Lösung. Mit Salzsäure und Phloroglucin gekocht entstand die den Pentosen eigene kirschrote Färbung.

Bis jetzt hat die Untersuchung des Rasamalaharzes mit Sicherheit nur die Anwesenheit von Zimtsäure, Benzaldehyd und Zimtaldehyd ergeben. Das Mitgeteilte ist aber ausreichend, um den großen Unterschied zwischen Styrax und Rasamalaharz klar zu machen, welcher besteht, trotzdem beide von botanisch nahe verwandten Gattungen stammen. Oder sollte auch hier die verschiedene Gewinnungsart den Unterschied bedingen? Vielleicht liefert Rasamala bei gleicher Behandlung wie sie der Styraxbaum erfährt, auch ein styraxähnliches Produkt. Das wäre durch Versuche in Java zu prüfen, wo sich der Baum an leicht zugänglichen Stellen in den Preanger Regentschaften findet.

Diese Vermutung erhält dadurch einige Wahrscheinlichkeit, daß in Assam und Burmah, sowie in Tenasserim von dem gleichen Baume Balsame gewonnen werden, die anders zusammengesetzt sind (vgl. das folgende)

β) Burmese Storax.

Der Burmese Storax oder Nantayok, den Hooper[1]) und Waring[2]) erwähnen, enthält nach Marquart (bei Pereira) Styrol und wohl auch Styracin. Er wird sowohl durch Einschnitte wie durch Anbohren und Schwelen des Stammes gewonnen.

Dann teilt Hooper die Untersuchung eines ebenfalls von Altingia excelsa stammenden „white crystalline Balsam from Tenasserim“ mit, die ergab, daß bei der Verseifung Zimtsäure in einer dem Drittel des Balsams entsprechenden Menge (37%) auftritt. Die Konstanten waren

S.Z. 74.96, E.Z. 174.39, V.Z. 199.35, J.Z. 57.3.

Ein „dark brown solid Balsam“ gleicher Provenienz (Zinbawald, Tenasserim) war sehr unrein (enthielt ca. 40% „impurities“) und roch zimtähnlich. Die Konstanten des mit Alkohol gereinigten Balsams waren:

S.Z. 76.80, E.Z. 53.64, V.Z. 130.44, J.Z. 51.68.

d) Harz von Liquidambar tricuspis Miq.

Die genannte Pflanze liefert auf Sumatra einen wohlriechenden Balsam, der dort Sigadungdung und Macendung genannt wird. Er

[1]) Agricultur Ledger 1904 No. 9. Calcutta 1904.

[2]) Pharmacopoeia of India p. 88.

ist nicht Gegenstand des Handels und bisher nicht untersucht worden. Er wird aus dem Innern der Stämme gewonnen.[1])

e) Hondurasbalsam.

Seit einiger Zeit kommt unter dem Namen Hondurasbalsam oder (fälschlich) weißer Perubalsam ein Balsam in den Handel, der zuerst von Thoms und Biltz,[2]) dann von mir und Burchhardt[3]) und endlich von Hellström[4]) untersucht wurde.[5]) Derselbe hat mit dem echten weißen Perubalsam nichts gemein, ist aber offenbar identisch mit dem weißen Perubalsam von der Balsamküste, den Gehe beschreibt.[6]) Da nach Preuß ein Liquidambar in Nicaragua vorkommt,[7]) und Preuß von diesem einen hellen Balsam erhielt, ist wohl eine Art dieser Gattung Stammpflanze des Balsams.

Thoms und Biltz isolierten Myroxocerin (?), Zimtsäure, einen kristallinischen Körper (Schmp. 270°), Myroxol (?), Zimtalkohol und Phenylpropylalkohol gebunden an Zimtsäure und (wahrscheinlich) einen Kohlenwasserstoff.

Hellström isolierte: Honduresen ($C_{64}H_{64}O_{10}$), Honduresinol ($C_{16}H_{26}O_2$), Styresinol ($C_{16}H_{26}O_2$), Honduresinotannol ($C_{40}H_{45}O_{10}$), einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Zimtalkohol, Phenylpropylalkohol und Zimtsäure.

Schimmel & Co. fanden bei dem Balsam: d 15 = 1.0932, $[\alpha]D = +6^0 22'$, $^nD\cdot 20^0 = 1.59407$, SZ = 24.26 (hauptsächl. Zimtsäure), EZ = 151.04 (haupts. Zimtsäurester), mit Wasserdampf flüchtig: 15—20% (enthält Styrol).

Gehe & Co. wollen Myroxoresen, Myroxol und Myroxocerin gefunden haben. Außerdem erwähnen sie Zimtsäure und Zimtsäureäthylester. Die Charakterisierung der Körper ist mit Ausnahme der Zimtsäure ungenügend.

[1]) Miquel, Sumatra. Wiesner, Gummi und Harze 1869, S. 179.

[2]) Über die Bestandteile des weißen Perubalsams. Zeitschr. Österr. Apoth. Ver. 1904 S. 943.

[3]) Über den sog. Balsam von Honduras. Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Ph. 1905, No. 18.

[4]) Über einen weißen Perubalsam. Arch. d. Pharm. 1905, S. 218.

[5]) Ich gehe hier von der Ansicht aus, daß der Balsam, den die genannten Autoren untersuchten, derselben Provenienz war. Ganz sicher ist dies natürlich nicht, sondern nur wahrscheinlich.

[6]) Handelsbericht 1902, S. 19.

[7]) Preuß, Expedition nach Central- und Südamerika 1901, S. 331.

Es ist dies offenbar der gleiche Balsam, den man früher Balsamum (Liquidambar) indicum album, weißer indischer Balsam, Ambra liquida, nannte, den schon Guibourt von einer in Mexiko und Louisiana heimischen Liquidambarart ableitete und von dem ausdrücklich bemerkt wird, daß er styraxartig rieche. Bonastre, der diesen Balsam wohl in Händen hatte, fand in ihm 7 % farbloses Öl, 11 % halbfeste Materie, 1 % Benzoësäure (?) 49 % ölartiges Harz, 24 % Styracin (?).

Das Material verdanken wir der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.

Der Balsam wurde in Äther gelöst und, nachdem sich herausgestellt, daß Aldehyde nicht zugegen waren, mit Alkohol gefällt. Es fiel ein Körper aus, der nach dem Waschen mit Alkohol in Chloroform gelöst und mit Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, ausgefällt wurde. Der Körper ist in Chloroform, Aceton und Benzol löslich, schmilzt bei 195—198° und läßt sich nicht hydrolysieren, er liefert bei der Verseifung keine Zimtsäure. Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für C_9H_9O
C = 81.06	81.20 %
H = 6.69	6.76 %

Erhitzt man ihn mit alkohol. Kalilauge (1 %) am Rückflußkühler, wäscht dann zuerst mit verd. Schwefelsäure, dann mit Wasser, so erhält man eine Substanz vom Schmelzpunkt 280°, löslich in Aceton und Chloroform, unlöslich in Alkalien. Dieselbe ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{33}H_{34}O_7$
C = 73.03	73.06 %
H = 6.33	6.27 %

An dieser Stelle erhielt Hellström eine Substanz vom Schmelzpunkt 310—315°, die er Honduresen nannte und der er die Formel $C_{64}H_{64}O_{10}$ gab (C = 76.6 H = 6.4). Thoms und Biltz erhielten an dieser Stelle einen Körper vom Schmelzp. 120—130°, den sie — übrigens ohne Grund — für Myroxocerin (Schmp. 95°) ansprechen.

Nachdem nach der Alkoholfällung des Balsams der Alkohol abgezogen war, wurde der Rückstand in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit 1 % Natriumcarbonat ausgeschüttelt. Die Ausschüttelungen lieferten mit Schwefelsäure gefällt reichlich Zimtsäure, die aus heißem Wasser umkristallisiert, bei 133° schmolz. Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 72.84	72.79 %
H = 5.38	5.41 %

21*

Beim Zusetzen der Sodalösung schied sich im Scheidetrichter ein grauweißer Niederschlag ab, der mit dem Resinol (s. unten) zusammen weiter verarbeitet wurde. Er ist ein Gemisch von Resinol und Resinolnatrium.

Thoms und Biltz fanden an dieser Stelle einen Körper vom Schmelzp. 270° (C = 63.9, H = 10.0); Hellström eine Substanz vom Schmelzpunkt 286° und der Formel $C_{16}H_{26}O_2$ (C = 76.64. H = 10.5), die er Honduresinol nennt.

Nachdem die ätherische Lösung mit Sodalösung erschöpft war, wurde sie mit 1% Kalilauge ausgeschüttelt. Es schied sich hierbei neben sehr wenig Resinolkalium ein Körper ab, der als Resen charakterisiert werden konnte: er löste sich weder in schwachem noch in starkem Alkali, war übrigens auch in Säuren, Alkohol, Äther unlöslich. Er löste sich nur in Chloroform und konnte aus dieser Lösung mit Petroläther ausgefällt werden. Sein Schmelzpunkt war unscharf. Er lag bei 200—210°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab

Gefunden	Berechnet für C_8H_8O
C = 79.87	80.0%
H = 6.74	6.6%

Wir nennen den Körper Honduroresen. Mit dem Honduresen Hellströms (s. oben) ist der Körper nicht identisch.

Beim Ausschütteln mit 1% Kalilauge — es genügen 5 Ausschüttelungen — tritt in die Lauge eine Substanz, die nach dem Verjagen des Athers mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden kann. In Lösung geht gleichzeitig Zimtsäure, Schmp. 133° (Gefunden: C = 72.83. H = 5.42).

Die mit Schwefelsäure ausgefällte Substanz wurde durch Waschen mit heißem Wasser von anhaftender Zimtsäure befreit, in 1% Kalilauge gelöst und dann mit Wasserdampf verseift. Die Verseifung war nach 4 Tagen beendet. Jeden Tag wurde die Verseifungsflüssigkeit noch heiß mit Schwefelsäure zerlegt, heiß filtriert und die Abscheidung dann weiter in alkalischer Lösung mit Dampf verseift. Nach einiger Zeit schied sich im Verseifungskolben eine weiße Masse ab, die nicht mehr in Lösung ging.

Läßt man die mit Schwefelsäure zerlegte heiß filtrierte Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich Zimtsäure ab, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 133° schmolz und analysiert folgende Zahlen gab

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 72.85	72.97%
H = 5.52	5.41%

Die harzesterbildende Säure ist also Zimtsäure, das Resin (der Harzester) ein Zimtsäureresin.

Die bei der Verseifung sich abscheidende weiße Masse ist das Kaliumsalz eines Resinols. Die Abscheidung wurde nun solange mit heißem Wasser gewaschen, bis alle Zimtsäure entfernt war, dann in Alkohol gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und die Ausfällung so oft wiederholt, bis der Körper rein weiß ausfiel und aschefrei war. Die Substanz löst sich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, nicht in Petroläther. Sie ist nicht kristallisiert zu erhalten und schmilzt bei 160—165°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{26}O_2$
C =	76.12	76.30	76.80 %
H =	10.14	10.36	10.40 %

Der Körper wurde Honduroresinol genannt. Er ist isomer mit dem Honduresinol, Benzoresinol, Storesinol und Styresinol.

	Honduroresinol		Benzoresinol					Storesinol				
	Schmp. 160—165°		Schmp. 274° (erweicht bei 175°)					Schmp. 156—161°				
C =	76.12	76.30	76.59	76.6	76.49	76.10	76.78	77.1	76.5	76.4	76.5	76.69
H =	10.14	10.36	11.01	10.9	10.30	10.69	10.30	10.04	9.94	10.10	9.93	10.18

	Styresinol				Styresinol aus Hondurasbalsam von Hellström		Honduresinol		
	Schmp. 161—162°				Schmp. 156—161°		Schmp. 286°		
C =	76.70	77.00	76.88	76.86	77.2	76.5	77.4	76.64	76.65
H =	10.34	10.29	10 32	10.32	10.4	10.3	10.4	10.50	10.87

Berechnet für $C_{16}H_{26}O_2$
C = 76.80 %
H = 10.40 %

Am meisten nähert sich das Honduroresinol im Schmelzpunkt dem Storesinol und Styresinol. Es ist wohl mit einem dieser Körper identisch. Es gibt denn auch in conc. H_2SO_4 gelöst ein dunkles Band zwischen $\lambda = 0.520$ und $\lambda = 0.550$. Das Honduroresinol löst sich in conc. Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe. Die Lösung fluoresziert grün.

Die Cholesterinreaktionen ergaben:

Liebermanns Reaktion: kirschrot-violett-schmutziggrün, nach 24 Stunden rötlich braun,

Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform rötlich. Schwefelsäure rotgelb.

Salkowskis Reaktion: Rückstand schwach violett,

Hirschsohns Reaktion: Rückstand violett-hellbraun,

Machs Reaktion: Dunkelgrün- bis rotbraun.

Der an verdünntes Kali gehende Anteil des Balsams bestand also aus dem Zimtsäureester des Honduroresinols.

Thoms und Biltz erhielten beim Behandeln der ätherischen Balsamlösung mit 1 % Kalilauge braune Flocken, die sie ohne zureichenden Grund für Germanns Myroxol hielten. Hellström erhielt an dieser Stelle ein Resinol ($C_{16} H_{26} O_2$), das er als identisch mit Styresinol betrachtet (s. oben) und ein Resinotannol, das er Honduresinotannol nannte. Letzteres ist unlöslich in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol, löslich in Aceton, Essigäther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Die Analyse ergab

	Gefunden				Berechnet für $C_{40} H_{45} O_{10}$	$C_{12} H_{14} O_3$
C =	69.69	70.10	70.00	70.32	70.07	69.90 %
H =	6.60	6.70	6.74	6.70	6.57	6.80 %

Diese Substanz nähert sich dem Siaresinotannol (C = 70.01 H = 7.01) und dem Pinoresinotannol (C = 70.20 H = 6.64).

Wir konnten keinen Körper mit Gerbstoffreaktionen erhalten,[1]) auch löste sich unser Resinol in Äther und Chloroform klar auf.

* * *

Nachdem die ätherische Lösung mit Kali erschöpft worden war, wurde sie mit Wasser durchzogen, dann der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 1 % Kalilauge am Rückflußkühler solange verseift, bis die über der am Boden sich absetzenden öligen Masse stehende Verseifungslauge beim Fällen mit Schwefelsäure keine Fällung mehr gab. Die Fällung bestand nur aus Zimtsäure (Schmp. 133°). Der nicht an Kalihydrat gehende Anteil enthält also ebenfalls Zimtsäureester.

Als keine Zimtsäure mehr abgespalten wurde, wurde das nunmehr zimtsäurefreie Gemenge mit Wasserdampf destilliert und durch diese Prozedur in 2 Anteile geschieden, einen Anteil, der mit Wasserdampf überging und einen zweiten, der mit Wasserdampf nicht flüchtig war.

Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil wurde ausgeäthert, getrocknet und bei vermindertem Druck (c. 400 mm) fraktioniert. Es wurden 3 Fraktionen erhalten:

[1]) Eine mir gütigst von Prof. Hartwich übersandte Probe des Hellströmschen Honduresinotannols wurde, in Alkohol gelöst, durch Eisenchlorid nur etwas dunkler, gab aber keine Fällung, ebensowenig mit Kaliumpyrochromat und Bleiessig, verhielt sich also nicht wie ein typisches Resinotannol.

Fraktion	I. 195—210°.	C = 82.92	H = 9.39
„	II. 210—220°.	C = 84.46	H = 9.97
„	III. 220—227°.	C = 82.83	H = 9.04.

Der mit Wasserdampf nicht übergehende Anteil wurde, nachdem alles mit Wasserdampf flüchtige übergetrieben, nach dem Entwässern ebenfalls bei vermindertem Druck (c. 400 mm) fraktioniert. Es wurden 4 Fraktionen erhalten:

Fraktion	I. 175°.	C = 86.7	H = 9.61.
„	II. 200°.	C = 85.17	H = 8.13.
„	III. 217°.	C = 86.98	H = 9.66.
„	IV. 225°.	C = 90.16	H = 10.19.

Von diesen 7 Fraktionen sind 6 sauerstoffhaltig und nur die letzte ist ein Kohlenwasserstoff.

Gefunden	Berechnet für C_6H_8
C = 90.16	90.00 %
H = 10.19	10.00 %

Auch Hellström erwähnt einen Kohlenwasserstoff und zwar unter den Produkten der Wasserdampfdestillation vor der Verseifung. Er erhielt aber andere Zahlen: C = 87.98 H = 12.4, C = 87.96 H = 12.2. Er hat seinen Kohlenwasserstoff vor der Analyse über Natrium destilliert.

Die sauerstoffhaltigen Anteile konnten leider, da unser Material zu gering war, nicht gereinigt oder in Verbindungen übergeführt, also näher charakterisiert werden. Sie stimmen in ihrer Zusammensetzung nicht gut mit den Fraktionen überein, die Thoms und Biltz und Hellström erhielten und die ich in folgender Tabelle vergleichsweise zusammenstelle.

Hellström		Thoms und Biltz		Burchhardt	
C	H	C	H	C	H
80.32	7.6	80.55	7.51	—	—
—	—	80.30	9.50	—	—
—	—	80.90	9.40	—	—
—	—	81.70	9.68	—	—
82.0	10.10	—	—	—	—
—	—	82.86	10.30	82.83	9.04
—	—	—	—	82.92	9.39
—	—	84.19	10.40	84.46	9.97
—	—	84.04	10.41	—	—
—	—	84.07	10.64	—	—
85.60	11.75	85.55	11.03	—	—
85.80	11.40	—	—	—	—
85.86	11.38	—	—	—	—
-	—	—	—	86.70	9.61
—	—	—	—	86.98	9.66

Hellström hat nachgewiesen, daß in den höheren Fraktionen der Wasserdampfdestillation Zimtalkohol enthalten ist und auch Thoms und Biltz haben das Vorhandensein desselben nachgewiesen.

Gefunden (Hellström)	Gefunden (Thoms und Biltz)	Berechnet für $C_9H_{10}O$
C = 80.32	80.32	80.55 %
H = 7.60	7.71	7.51 %

Ebenso haben Thoms und Biltz sowie Hellström nachgewiesen, daß Phenylpropylalkohol zugegen ist.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}O$
C = 79.1	79.41 %
H = 8.78	8.82 %

Es ist jedoch zweifellos, daß diese beiden Alkohole noch von anderen begleitet werden, die einen höheren Kohlenstoffgehalt besitzen müssen, denn die höheren Kohlenstoffzahlen zahlreicher Fraktionen sind nicht oder nicht nur durch Beimengung der nur in den höchstsiedenden Anteilen des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteils enthaltenen Kohlenwasserstoffes zu erklären. Scheiden wir die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Fraktionen mit über 86 % Kohlenstoff aus, die sich dem Kohlenwasserstoff nähern, so erhalten wir besonders drei Fraktionen, die bei verschiedenen Beobachtern wiederkehren.

I.		II.		III.	
82.83	9.04	84.19	10.40	85.60	11.75
82.92	9.39	84.04	10.41	85.80	11.40
82.86	10.30	84.07	10.64	85.86	11.38
82.87	9.54	84.46	9.97	85.55	11.03
		84.19	10.53	85.70	11.39

I.	II.	III.
Berechnet für	Berechnet für	Berechnet für
$C_{14}H_{20}O$	$C_{21}H_{32}O$	$C_{39}H_{62}O$
C = 82.35	84.00	85.71 %
H = 9.80	10.67	11.36 %

Überschaut man die sichergestellten Resultate, so ergibt sich, daß der Hondurasbalsam folgende Bestandteile enthält: Freie Zimtsäure, den Zimtsäureester des Honduroresinols, und Zimtsäureester des Zimtalkohols, Phenylpropylalkohols und anderer noch näher zu charakterisierender aromatischer Alkohole, einen Kohlenwasserstoff und Honduroresen sowie eine beim Vermischen des Balsams mit Alkohol ausfallende Substanz.

Nicht sichergestellt erscheint mir Myroxocerin und Myroxol, Honduresinol und Honduresinotannol.

Besonders der flüssige Anteil des Balsams bedarf eingehenderer Untersuchung. Unser Material war zu gering, um die zahlreichen Unsicherheiten, die hier noch herrschen, zu beseitigen.

Mit dem weißen Perubalsam aus den Früchten von Myroxylon Pereirae hat der Hondurasbalsam nichts zu tun. Er nähert sich sehr den Styraxen, ist aber natürlich nicht mit diesen identisch.

f) Fossiler Styrax.

H. Klinger und R. Pitschki[1]) halten den von Lasaulx beschriebenen Siegburgit[2]) für einen fossilen Styrax, da es ihnen gelang, unter den Destillationsprodukten Zimtsäure, Styrolen, Benzol u. and. aufzufinden. Liquidambarblätter kommen in den Tertiärschichten vor.

II. Umbelliferenharze.

Unter diesem Namen begreife ich alle die Harze, welche von Umbelliferen abstammen. Dieselben besitzen viel gemeinsames. Sie bilden eine natürliche Familie der Harze, die sich insofern an die Benzharze anschließt, als die Resine auch hier Resinotannolester sind und auch in ihnen der Regel nach die esterbildenden Säuren frei vorkommen. Doch verläuft die Verseifung hier nicht so glatt wie bei jenen und ist in ihren Einzelheiten noch in mannigfacher Hinsicht aufzuklären. Die geringe Menge der dabei zu erhaltenden esterbildenden aromatischen Säuren, die in keinem Verhältnisse zu den großen Quantitäten Tannol steht, ist nicht allein durch Verluste bei der Arbeit zu erklären. Das gleichzeitige Auftreten von Fettsäuren bei der Verseifung, die sich nicht nur durch Zersetzung der aromatischen Säuren oder der Tannole durch siedende Kalilauge erklären läßt, zeigt ferner, daß die Verhältnisse hier komplizierter liegen. Wenn ich daher im Folgenden die Sache im allgemeinen in der gleichen Weise darstelle wie bei den Benzharzen, so geschieht dies mit einigem Vorbehalt. Weitere Studien müssen den Sachverhalt aufklären.

Das Studium der Umbelliferenharze hat die Chemie der Harze sehr gefördert. Sie bildeten stets einen wichtigen Bestandteil dieses Abschnittes der Phytochemie. Auch die allgemeine Chemie hat davon profitiert. Dem Studium der Umbelliferenharze verdanken wir die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1884, S. 2742.

[2]) Jahresber. d. Chem. 1875, S. 1247.

Auffindung der Kamphresinsäure (Gemisch von Kampfersäure und Kamphoronsäure) durch Schwanert, des Umbelliferons durch Zwenger (s. oben), der Ferulasäure durch Hlasiwetz.

Die Umbelliferensekrete sind durchweg Gummiharze, d. h. sie enthalten neben dem Harzkörper Bestandteile der schleimartigen resinogenen Schicht, die beim Anschneiden der schizogenen Kanäle mit ausfließt. Auch dem Gummi habe ich bei einigen Gummiharzen meine Aufmerksamkeit zugewendet, ohne jedoch besonderen Nachdruck auf diese Studien zu legen. Bei diesem Gummi der Umbelliferengummiharze scheint es sich um eine Substanz zu handeln, die mit dem arabischen Gummi verwandt ist, doch nicht damit identisch zu sein scheint. Die von uns untersuchten Gummata der Umbelliferen drehten die Polarisationsebene nicht.

	C	H	
Arabinsäure aus arabischem Gummi von Quèrin-Varrey[1]	43.81	6.20	Paris 1832
Arabinsäure aus arabischem Gummi von Neubauer[2]	41.97	6.51	Wiesbaden 1854.
Arabinsäure aus arabischem Gummi von Halbey[3]	44.00	6.6	Bern 1898.
Arabinsäure aus Ammoniacumgummi von Frischmuth[4]	44.66	6.41	Dorpat 1892.
Arabinsäure aus Galbanumgummi von Frischmuth	44.46	6.41	do.
Arabinsäure aus Myrrhengummi von Frischmuth	46.07	6.39	do.
Arabinsäure aus Myrrhengummi von Köhler[5]	44.20	5.91	Jena 1890.
Arabinsäure aus Olibanumgummi von Halbey[6]	43.81	6.26	Bern 1898.
Arabinsäure aus Opopanaxgummi von Knitl	43.17	6.42	do.
Arabinsäure (Metapectinsäure) aus Zuckerrüben von Scheibler[7],	41.7	6.6	Berlin 1873.
do.	41.9	6.5	do.
do.	41.6	6.7	do.
do.	41.8	6.7	do.
do.	41.8	6.5	do.
do. rechtsdrehend	42.0	6.6	do.
Die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ verlangt	42.11	6.43	
„ „ $C_6H_{10}O_5$ „	44.44	6.17	

[1]) Ann. d. Chim. et phys. 1832, p. 259.
[2]) Journ. f. pr. Chem. 62, 193.
[3]) Arch. d. Pharm. 1898.
[4]) Dissert. Dorpat 1892.
[5]) Arch. d. Pharm. 1890, p. 293.
[6]) Arch. d. Pharm. 1898.
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 1873, p. 618.

Vorstehende Tabelle gibt eine Übersicht über das bisher Ermittelte. Es würde sich lohnen, diese Gummata zum Gegenstande eines besonderen Studiums zu machen.

Wie ersichtlich, stimmen diese Werte nicht gut miteinander überein. Da nun aber nach der Ansicht von Scheibler, die sich wesentlich auf das sehr differente Drehungsvermögen der Arabinsäure aus den verschiedenen Gummiarabikumsorten des Handels[1]) gründet, die Arabinsäure aus Gummi ein Gemisch zweier, eines rechts- und eines linksdrehenden Körpers ist, von denen nur der eine Arabinose liefert, so dürfen wir wohl auch für die Arabinsäuren aus dem Gummi der Gummiharze annehmen, daß sie Gemische sind. Am meisten nähern sich die Werte von Scheibler (für Metapektinsäure) denen Neubauers (für Arabinsäure), während die für die Gummata der Gummiharze ermittelten, zum Teil wenigstens, einerseits untereinander übereinstimmen und andererseits mit der von Halbey ermittelten prozentischen Zusammensetzung der Arabinsäure aus Gummi arabicum. Letztere nähert sich der Formel $C_6H_{10}O_5$, die Metapektinsäure der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Das Opopanaxgummi steht abseits, dürfte aber, wie gesagt, ein Gemisch sein.

Bemerkenswert erscheint es, daß z. B. eine 3%ige Lösung des Opopanaxgummi (sowohl des ursprünglichen Gummis wie der isolierten Säure), sowohl direkt wie nach Zusatz von Natronlauge den polarisierten Lichtstrahl nicht ablenkte. Auch andere Gummata der Gummiharze fand ich nicht drehend.

Alle bisher untersuchten Gummata der Gummiharze erwiesen sich als stickstoffhaltig.[2])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 6 (1873), p. 618.

Arabinsäure aus Gummi arabicum drehte:

	Grad Ventzke	$[\alpha] =$
I	— 39.59	— 29.2
II	— 40.63	— 30.0
III	+ 50.53	+ 37.3
IV	+ 62.52	+ 46.1
V	— 39.07	— 28.8
VI	+ 57.43	+ 42.4

Auch die Arabinsäure (Metapektinsäure) aus Rüben drehte bald rechts, bald links.

[2]) Das folgende nach Tschirch und Stevens über die Gummi-Enzyme (Gummasen) spez. den Nachweis des Stickstoffes in ihnen. Pharmaz. Centralh. 1905 S. 501.

Von den Methoden in organischen Verbindungen Stickstoff nachzuweisen gilt die Probe von Lassaigne[1]) als die zuverlässigste. Die Probe beruht bekanntlich darauf, daß metallisches Natrium (oder Kalium) aus dem Stickstoff Cyan bildet, dieses durch Kochen mit Eisensalzen in alkalischer Lösung in Ferrocyansalz übergeführt wird und letzteres mit Ferrisalz Berlinerblau bildet. Die Probe gilt als universell, doch ist eine Anzahl von Fällen bekannt, wo sie versagt. So geben z. B. Diazokörper ein negatives Resultat,[2]) ebenso gewisse Pyrrolderivate.[3]) Für letztere hat Kehrer[4]) eine Modifikation vorgeschlagen, die darin besteht, daß man Natrium in den erweiterten Teil eines Arsenröhrchens bringt, dieses zum Glühen erhitzt, dann mittelst einer zweiten Flamme die Substanz zunächst vorsichtig zum Schmelzen bringt, dann vorsichtig weiter erhitzt und die Dämpfe der Substanz bis zum glühenden Natrium treibt. Aber auch diese Modifikation läßt z. B. bei den Gummi-Enzymen im Stich.

Gelegentlich einer Untersuchung des japanischen Lacks, über die an anderer Stelle (weiter hinten) berichtet wird, hatten wir die Laccase und das Gummi in den Kreis der Untersuchungen einbezogen und suchten nach einer Methode, das Enzym vom Gummi zu trennen. Wir machten dabei die Beobachtung, daß das Gemisch der beiden Körper, die, wie hier alsbald mitgeteilt werden mag, auf keine Weise quantitativ zu trennen sind, zwar die Reaktion auf Oxydasen mit Guajactinktur deutlich gab, aber weder nach der Lassaigneschen Methode, noch nach der Kehrerschen geprüft, Stickstoffreaktion gab. Da nun aber die Enzyme zweifellos Stickstoff enthalten, suchten wir nach einer anderen Methode, diesen nachzuweisen.

Erhitzt man die Substanz mit trockenem Ätzkali und bringt über die Mündung des Probierzylinders ein Stückchen rotes Lackmuspapier, so färbt sich dieses rasch blau, auch wenn in den oberen Teil des Probierzylinders ein Wattebausch eingeschoben wird. Der Geruch der sich entwickelnden Gase erinnert an Pyrrol, nicht an Ammoniak. Ein über die Mündung des Probierzylinders gehaltener mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan färbt sich rot.

Daß sich in der Tat Pyrrol entwickelt, wurde durch folgenden Versuch festgestellt.

5 g der gepulverten Substanz und 5 g gepulvertes Ätzkali wurden gemischt und in einen trockenen Kolben gebracht. Der Kolben

---

1) Compt. rend. 16 (1843) 387.

2) Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. 17 (1884), 1178.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 35 (1902), 1559 und 2524.

4) Ebenda 2525.

wurde mit einem Kühler verbunden und diesem zunächst ein trockenes Kölbchen und dann ein Kölbchen mit etwas Wasser vorgelegt. Erhitzt man nun die Substanz, so erhält man in dem ersten Kölbchen eine kleine Quantität einer farblosen, stark alkalischen Flüssigkeit, die kaum in Wasser, wohl aber in Alkohol und Äther löslich ist.

Diese Flüssigkeit gibt alle Pyrrolreaktionen. Wird ihre Lösung mit Salzsäure erwärmt und einige Zeit stehen gelassen, so bildet sich ein feiner roter Niederschlag. Phosphormolybdänsäure erzeugt eine gelbe Fällung, die rasch blau wird. Mit verdünnter Schwefelsäure und Chinon bildet sich ein grüner Niederschlag, Chinon allein erzeugt eine violettrote Farbe. Rotes Blutlaugensalz erzeugt einen dunkelgrünen Niederschlag.

Damit ist erwiesen, daß das Enzym des japanischen Lacks beim Erhitzen mit Ätzkali Pyrrol bildet und damit zugleich, daß Stickstoff in der Substanz enthalten ist, obwohl derselbe sich nicht auf die übliche Weise nachweisen läßt.

Behandelt man den nach der Extraktion des Harzes des japanischen Lacks mittelst Alkohol erhaltenen Rückstand mit kaltem Wasser, so erhält man eine Lösung, die mit Alkohol versetzt einen weißen Niederschlag gibt. Der Niederschlag besteht aus dem Gummi und enthält außerdem das Enzym, die Laccase. Das Enzym ist noch aktiv und trägt den Charakter einer starken Oxydase: Guajac wird rasch tiefblau gefärbt und das gelbbräunliche Harz des Lacks geschwärzt. Diese Reaktionen bleiben aus, wenn man die Flüssigkeit zuvor kocht. Korschelt und Hikorokuro Yoshida[1]) geben an, daß beim Sieden der Flüssigkeit ein Niederschlag entsteht und die Flüssigkeit nun nicht mehr aktiv sei. Sie nehmen an, daß durch diese Prozedur das Enzym ausgefällt werde. Das ist aber nicht der Fall. Die Lösung bleibt auch nach längerem Sieden klar und enthält immer noch einen stickstoffhaltigen Körper. Nur zeigt derselbe nunmehr keine Aktivität mehr. Die Oxydase ist abgetötet, aber nicht entfernt. Fällt man mit Alkohol aus, so enthält die Fällung wieder beide Körper, Gummi und Enzym.

Auch alle anderen Versuche, das Gummi vom Enzym quantitativ zu trennen, schlugen fehl. Ja es war nicht einmal möglich den einen von den beiden Körpern rein zu erhalten unter Drangabe des zweiten. Wir hatten gehofft, das Gummi dadurch rein zu erhalten, daß wir das Enzym zunächst zerstörten und das Umwandelungsprodukt dann abschieden. Zu dem Zwecke wurde die Substanz mit Eisessig, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure verschiedener Stärke und bei ver-

[1]) Korschelt und H. Yoshida, Chemistry of japanese Lacquer. Transact. As. Soc. Japan XII, 182.

schiedenen Temperaturen behandelt. Kocht man z. B. die Substanz $^1/_2$ Stunde mit verdünnter Schwefelsäure und fällt dann mit Alkohol aus, wäscht und trocknet, so gibt das Produkt auch jetzt noch die Pyrrolreaktion. Auch die fraktionierte Ausfällung, die von verschiedenen Autoren angegeben wird und eine gute Trennungsmethode sein soll, führt nicht zum Ziel. Ebensowenig gelingt es durch Lösungen von Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat oder Natriumphosphat, das Enzym zu entfernen. Und auch Almén sche Lösung bewirkt keine Trennung. Endlich wurde auch trockene Wärme (100 bis 160°) angewendet, in der Annahme, daß der Eiweißkörper hierdurch vielleicht in eine unlösliche Verbindung übergeführt werden würde und schließlich die vorher erhitzte Substanz mit Säure gekocht. Aber stets enthielt der ausgefällte Körper beide Substanzen: Gummi und Stickstoffsubstanz, ungefähr in den gleichen Proportionen wie im Ausgangsmaterial.

Es gibt z. Z. keine Methode, um das Gummi von der Stickstoffsubstanz zu trennen.

Das Ergebnis legte nun die Frage nahe, ob denn überhaupt schon einmal wirklich reines, stickstofffreies Gummi zur Analyse gebracht worden sei.

Die Gummiarten und die Gummata der Gummiharze sowie die daraus dargestellten sog. Arabinsäuren sind bekanntlich oft untersucht und auch analysiert worden. Wenn überhaupt wurden dieselben vor der Analyse nach der gewöhnlichen Methode auf Stickstoff geprüft und stickstofffrei befunden. Nun haben wir aber oben gesehen, daß bei dem Gummi-Enzym des japanischen Lacks die gewöhnlichen Methoden, den Stickstoff nachzuweisen, versagen. Ebenso verhält es sich nun auch mit den anderen Gummi-Enzymen. Auch sie geben, nach der Lassaigneschen Methode geprüft, keine Stickstoffreaktion und die Gummata natürlich auch nicht. Es war daher zu prüfen, ob die gereinigten Gummata und die Gummata des Gummiharzes wie das Gummi des japanischen Lacks die Pyrrolreaktion zeigen und ob sie ebenfalls ein Enzym enthalten.

Daß außer Gummi arabicum, dessen Reaktion auf Guajac bereits Göttling (1809) auffand, auch die Gummiharze Oxydasen enthalten, hat wohl Bourquelot zuerst beobachtet (Rép. de pharm. 1897, p. 136). Er sagt dort: „Les gommes-résines renferment aussi des substances oxydantes“. Er nennt Myrrha, Bdellium, gomme d'acajou.[1])

[1]) Vgl. auch dessen Etude sur les altérations des médicaments par oxydation. Congr. internat. de Médecine Paris 1900 und Bertrand, Ann. chim. phys. 1897. Vgl. ferner Zeitschr. d. Allg. öster. Apoth.-Ver. 1904, S. 1245, Firbas in Pharm. Post 1902, 551.

Die folgenden Gummata wurden geprüft und zwar zunächst durch Erhitzen mit Kalihydrat. Es wurde festgestellt, ob ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan durch die sich entwickelnden Dämpfe gerötet und Lackmuspapier gebläut wurde. Andererseits wurde das Gummi mit Guajactinktur geprüft, ob Blaufärbung eintrat oder nicht.

1 Decigramm Gummi aus	Dargestellt von	Pyrrol-Reaktion	Lackmus	Guajacreaktion
1. Japan. Lack	Stevens	sehr stark	blau	Sofort stark
2. Ammoniacum	"	schwach	"	nach 30 bis 80 Minuten[1]
3. A. electum	"	mittelstark	"	" 15 " 60 "
4. Gummi arabicum	"	"	"	" 8 " 13 "
5. Asa foetida	"	stark	"	" 1 " 4 "
6. A. f. elect.	"	"	"	" 1 " 4 "
7. Olibanum	O. Halbey	schwach	"	" 60 " 120 "
8. Opopanax	Knitl	"	"	" 30 " 240 "
9. Takamahac	Saal	stark	"	" 1 " 12 Stunden
10. Myrrha	Bergmann	"	"	" 15 Stunden
12. Galbanum	Stevens	"	"	ziemlich stark

Die aus den Gummata dargestellten sog. „Arabinsäuren" verhalten sich gegenüber der Pyrrolreaktion und der Lackmusprobe gleich, zeigen aber keine Oxydasereaktion mehr, da die Aktivität des Enzyms durch das Ausfällen mit Salzsäure zerstört wird.

Sogen. „Arabinsäure" aus	Dargestellt von	Pyrrol-Reaktion	Lackmus	Guajac-reaktion
1. Gummi arabicum	Halbey	mittel	blau	—
2. Opopanax	Knitl	schwach	"	—
3. Asa foetida	Stevens	stark	"	—
4. Gummi arabicum	"	mittelstark	"	—
5. Japan. Lack	"	stark	"	—

Traganth gibt direkt geprüft die Pyrrolreaktion mittelstark und dabei deutliche Reaktion auf Lackmus, aber keine Oxydasereaktion. Die Reaktionen treten in der gleichen Weise auf, wenn man den Traganth zuvor in Natronlauge löst, mit Alkohol ausfällt und den Niederschlag mit Alkohol auswäscht.

Der Traganth enthält also einen stickstoffhaltigen Körper, der beim Erhitzen mit Kali Pyrrol liefert, der aber keine Oxydase ist. Es ist dies interessant. Denn der Traganth entsteht in der Pflanze bekanntlich auf ganz andere Art, wie das Gummi arabicum.[2])

[1]) Die erste Zahl gibt an, wann die Reaktion zuerst eintritt, die zweite, wann sie die gleiche Intensität erreicht wie die Reaktion bei der Laccase.

[2]) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie S. 214.

Die Laccase, die Oxydase des japanischen Lacks, die schon durch Aufkochen der Lösung ihre Aktivität verliert, ist im trockenen Zustande ziemlich resistent selbst gegen höhere Hitzegrade. Nach zweistündigem Erhitzen des enzymhaltigen Gummi des japanischen Lacks auf 100° tritt die Guajacreaktion immer noch erheblich stärker ein wie bei den am stärksten reagierenden obigen Gummis, nach 5 Minuten war die Farbe tiefblau. Nach zweistündigem Erhitzen auf 120° erreichte die Farbe nach 10 Minuten, nach zweistündigem Erhitzen auf 140° nach 30 Minuten die gleiche Intensität. Erst nach zweistündigem Erhitzen auf 160° zeigte die Substanz keinerlei Reaktion mehr auf Guajactinktur.

Überblickt man die Resultate der obigen Versuche, so ergibt sich, daß jedes Gummi eine stickstoffhaltige, durch die Lassaignesche Methode und ihre Modifikationen nicht nachweisbare, beim Erhitzen mit Kali Pyrrol liefernde Substanz enthält, die bei den meisten den Charakter einer Oxydase besitzt. Eine Ausnahme macht nur der Traganth, der zwar auch eine Stickstoffsubstanz, aber keine Oxydase enthält.

Die Unmöglichkeit, Gummi und Stickstoffkörper zu trennen, legt den Gedanken nahe, daß es sich hier vielleicht um eine Verbindung beider handelt.

Jedenfalls ist sicher, daß bisher noch niemals ein stickstofffreies Gummi oder eine stickstofffreie Arabinsäure zur Analyse gebracht wurde. Der Gehalt an Stickstoff mag bisweilen ein geringer gewesen sein, so daß er die Analysenzahlen nicht erheblich beeinflußt hat, aber vorhanden war Stickstoff immer. Übrigens zeigen ja auch die schwankenden Analysenzahlen,[1]) daß in der Tat unreine Körper zur Elementaranalyse verwendet wurden.

Außer durch den Nachweis der Bildung von Pyrrol beim Erhitzen mit Kalihydrat kann man aber auch noch auf eine andere Weise den Beweis erbringen, daß die Gummasen Stickstoff enthalten.

Erhitzt man die Substanz im Verbrennungsrohre im Schiffchen und bringt vor die Substanz in die Röhre nur Kupferoxyd, aber keine Kupferspirale, so wird der Stickstoff in Stickstoffsauerstoffverbindungen übergeführt werden. Legt man daher einen mit Natronlauge gefüllten Kaliapparat vor, so muß die Lauge nach vollzogener Verbrennung Nitratreaktion geben.

Der Versuch wurde ausgeführt. Die verwendete Natronlauge wurde aus Natrium und frisch über Permanganat destilliertem Wasser

[1]) Vgl. Tschirch und Knitl, Arch. Ph. 1899, 265.

hergestellt. Sie gab keine Nitratreaktion. Bei der Verbrennung gab sie aber sowohl mit Diphenylamin, wie mit Brucin und nach der Ferromethode geprüft kräftige Nitratreaktion.

Der Nachweis, daß die Gummi-Enzyme, die man als Gummasen bezeichnen kann,[1]) beim Erhitzen mit Kalihydrat Pyrrol bilden, ist interessant. Allerdings ist damit noch nicht der Beweis erbracht, daß sie einen Pyrrolkern enthalten. Doch ist es nicht unwahrscheinlich, daß derselbe in der Tat in ihnen steckt, denn bekanntlich gelang es Emil Fischer, die Pyrrolidin-2-Karbonsäure unter den Spaltungsprodukten verschiedener Eiweißkörper aufzufinden. Und die Enzyme dürfen wir wohl auch zu den Eiweißkörpern im weiteren Sinne rechnen. Sodann zeigen ja gerade Pyrrolderivate die Eigenschaft, daß ihr Stickstoff auf die gewöhnliche Art sich nicht nachweisen läßt.

Zweifellos kommt dem Pyrrolkern eine große Bedeutung zu. Die Zahl der Pflanzenstoffe, in denen er sich findet, ist schon jetzt eine große. Im Haematoporphyrin aus Blut und dem Phylloporphyrin aus Chlorophyll haben ihn Nencki, Zaleski und Marchlewski nachgewiesen und ich habe dann gezeigt, daß auch die Phyllocyaninsäure und ihre Salze, die Chlorophyllinsäure und ihre Salze (das Alkachlorophyll der Autoren) ferner das kristallisierte Hämin Gamgees, Hämatin, Methämoglobin und Haemoglobin Pyrrol abspalten. Wir sind also berechtigt, sowohl im Chlorophyll wie im Blutfarbstoff den Pyrrolkern anzunehmen.

Dann findet er sich bekanntlich in zahlreichen Alkaloiden, in Nikotin (Pinner), im Hygrin und Cuskhygrin (Liebermann und Cybalski), im Atropin, Hyoscyamin, Kokaïn und Tropakokaïn (Willstätter).

Andererseits dürfen wir wohl kaum aus dem von mir beobachteten Auftreten von Pyrrol beim Erhitzen von glycyrrhizinsaurem Ammon mit Zinkstaub[2]) auf das Vorhandensein eines Pyrrolkernes schließen, denn Succinimid liefert mit Zinkstaub (und Essigsäure) erhitzt auch Pyrrol und bekanntlich entsteht dies auch beim Erhitzen

[1]) Wiesner nennt das Enzym des Gummi arabicum „Gummiferment“ und schreibt ihm die Eigenschaft zu „gummibildend“ zu sein (Sitzungsberichte d. Wien. Akad. 1885). Neuerdings werden Bakterien (Bacterium Acaciae und metarabinicum) als Ursache der Gummibildung angegeben (Smith). Vielleicht hängt beides mit einander zusammen und die Gummase verhält sich zu dem Gummibakterium wie die Zymase zum Saccharomyces, d. h. sie ist ein Produkt desselben.

[2]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, Nr. 18.

der Ammonsalze der Zucker- und Schleimsäure,[1]) der Glutaminsäure und des pyroglutaminsauren Calciums.[2])

In nachstehender Übersicht der Umbelliferengummiharze ist das Gummi und das ätherische Öl nicht berücksichtigt worden, da diese Begleiter des Harzes nur nebenher studiert wurden. Einige Angaben über diese Bestandteile finden sich in den weiter unten erwähnten Arbeiten von Luz (Ammoniacum), Conrady (Galbanum), Hohenadel (Sagapen), Polášek (Asa foetida) und Knitl (Opopanax). Besonders über die „Blauöle" ist daselbst nachzulesen.[3]) Eine genauere Untersuchung des mit Petroläther ausgezogenen Öles wird noch interessante Dinge zu Tage fördern. Gerade die besonders charakteristischen Reaktionen der Umbelliferenharze werden, wie es scheint, durch Körper bedingt, die mit Petroläther ausgezogen werden können.

Die Harze der Umbelliferengummiharze folgen vier Typen. Die erste Gruppe trägt den Charakter von Salicylsäureestern (Ammoniacum). Sie liefern kein Umbelliferon. Die Glieder der zweiten Gruppe sind Umbelliferonäther (Galbanum, Sagapen). Sie liefern immer Umbelliferon. Die Glieder der dritten Gruppe sind Ferulasäureester (Asa foetida). Sie liefern nur unter besonderen Umständen Umbelliferon. Die vierte Gruppe enthält zwar Ferulasäure, liefert aber kein Umbelliferon.

Die Gummiharze der persischen Umbelliferen.

Die Gummiharze der persischen Umbelliferen sind an der Luft eingetrocknete Milchsäfte, die sich in meist sehr langen schizogenen Kanälen vornehmlich in der Wurzel und dem Stengel der betr. Pflanzen bilden[4]) und beim Verletzen der Organe in Form dicker weißer Tropfen austreten. Die eigentümlichen Farbenveränderungen, die sie an der Luft erleiden, sind noch nicht näher untersucht.

---

[1]) Schwanert, Lieb. Ann. 116, 270. Goldschmidt, Zeitschr. d. Chem. 1876, 280.

[2]) Haitinger, Monatsh. f. Chem. 3, 228.

[3]) Man vergleiche bez. des Gummis auch die Arbeiten von Hirschsohn (siehe oben) und Frischmuth, Dissert. Dorpat, 1892.

[4]) Tschirch, Die Milchsaft- bez. Gummiharzbehälter der Asa foetida, Galbanum und Asa foetida liefernden Pflanzen. Arch. d. Ph. 1886, S. 817 mit zahlreichen Abbildungen und Angew. Pflanzenanatomie.

1. Ammoniacum.

Das Ammoniacum ist der eingetrocknete Milchsaft von Dorema Ammoniacum Don. Die mit Gummiharztropfen besetzten Stengel der Pflanze werden nach Bombay gebracht und das Gummiharz dort von ihnen abgelesen.

Das Gummiharz findet sich in Form eines Milchsaftes in langen schizogenen Sekretbehältern, die in der Rinde der Stengel besonders an der Innenseite von Bastzellstreifen liegen, bei den Blattstielen Gefäßteil und Bastzellbeleg der Bündel begleiten.[1])

Es tritt wohl hauptsächlich infolge von Insektenstichen aus den Stengeln und dickeren Blattstielen aus und erhärtet in Tropfenform über der Wunde, als Wundbalsam diese verschließend. Auch das an den oberen Teilen der Wurzel freiwillig hervorquellende Gummiharz soll gesammelt werden.

Die ersten chemischen Untersuchungen, und zwar des persischen Ammoniacums, stammen von Carthäuser, Neumann und Löseke. Auch haben Braconnot, Moss, Buchholz, Calmeyer und Hagen (s. oben S. 81 u. 82) sich chemisch mit dieser Droge beschäftigt. Sie fanden das Gummiharz zusammengesetzt aus: Harz, Gummi, gummiartigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Stoffen und ätherischem Öl. Nach allen diesen Autoren ist das Harz rötlich und schmilzt bei 45—54° C. Es riecht wie das Gummiharz und ist geschmacklos.

Johnston fand das Harz zusammengesetzt nach der Formel $C_{20}H_{24}O_3$. Hlasiwetz und Barth[2]) behandelten das Ammoniacum, wie so viele andere Harze, mit schmelzendem Ätzkali und erhielten als Resultat dieser Kalischmelze neben einer wässrigen, nach flüchtigen Fettsäuren riechenden Flüssigkeit ein öliges, dickliches Produkt, aus welchem sich Kristalle ausschieden, die nach wiederholter Reinigung sich als Resorcin erwiesen.

Guido Goldschmidt[3]) nahm ebenfalls (mit dem Harz einer aus Marokko bezogenen[4]) Handelssorte) eine Kalischmelze vor und fand neben Resorcin einen Körper, welcher unter dem Mikroskop regelmäßige, octaëdrische Formen zeigte, dessen Schmelzpunkt unter Gasentwicklung und Schwärzung bei 265° lag, sehr schwer in kaltem Wasser sich löste, leichter dagegen in kochendem Alkohol und in Äther. Ausgezeichnet ist dieser Körper durch die prachtvoll rote (einen Stich ins violette zeigende) Farbe seiner wässrigen Lösung, wenn sie mit Eisenchlorid versetzt wird. Auf Zusatz von kohlensaurem Natrium wird dieselbe mehr weinrot, Salzsäure entfärbt sie. Die ausgeführten Analysen stimmten auf die Formel $C_9H_8O_5$.

---

[1]) Tschirch, Arch. d. Ph. 1886, S. 835.

[2]) Annal. d. Chemie und Pharm. CXXX, S. 354.

[3]) Ber. d. chem. Ges. 1878, 850.

[4]) Es handelt sich hier also offenbar um das marokkanische A. von Ferula tingitana (vgl. S. 346).

Schwanert[1]) ließ auf Ammoniacum Salpetersäure einwirken und erhielt Styphninsäure und Kamphresinsäure, welch letztere später als ein Gemisch von Kamphersäure und Kamphoronsäure erkannt wurde.

Will und Böttger[2]) erhielten bei Einwirkung von Salpetersäure von 1,20 spez. Gewicht auf Ammoniakgummi reichliche Mengen von Styphninsäure, ohne daß ein anderes Produkt, wie z. B. Pikrinsäure, Benzoësäure, Oxalsäure gleichzeitig mit aufgetreten wäre.

Nach dem Bericht in den Phil. Transact.[3]) ergab das mit Alkohol aus dem Ammoniakgummi ausgezogene Harz analysiert:

	I.	II.
Kohlenstoff:	71,78	72,07
Wasserstoff:	7,55	7,63
Sauerstoff:	20,67	20,30

welche Zahlen der Formel $C_{40}H_{25}O$ entsprechen würden.

Plugge[4]) verwendete als Reaktion auf Ammoniacum eine Natriumhypobromidlösung und verwertete diese Reaktion zum quantitativen Nachweis von Ammoniacum. Außerdem fand er, daß weder das Gummi, noch das ätherische Öl, diese Reaktion gaben, sondern allein das Harz. Ebenso konstatierte er, daß die anderen Umbelliferenharze diese Reaktion nicht gaben.

Hirschsohn[5]) fand bei Untersuchung des Ammoniacum, daß dasselbe enthält: ätherisches Öl, verschiedene Harze, Gummi, Zucker, Dextrin und Bassorin ähnliche Materien. Bei afrikanischem Ammoniacum, fand er Umbelliferon, bei dem persischen einen phloridzinartigen Körper; ebenso wird persisches Ammoniakgummi durch Chlorkalklösung orange gefärbt; afrikanisches bleibt ungefärbt.

Ciamician[6]) führte eine Kalischmelze aus und erhielt ebenfalls Resorcin. Eine Zinkstaubreduktion mit dem vom Gummi befreiten Harze ausgeführt, ergab aus 1 kg gummifreien Harzes ungefähr 450 ccm eines braunen, aromatisch-ätherisch riechenden Öles, das aus einem Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen und einem sauerstoffhaltigen Körper bestand. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden drei Fraktionen erhalten, wovon die mittlere zum größten Teil den sauerstoffhaltigen Körper enthielt, während die beiden andern vornehmlich aus Kohlenwasserstoffen bestanden. Die mittlere Fraktion, welche zwischen 180—200° C. aufgefangen wurde, ergab eine geringe Menge Flüssigkeit, die bei der Analyse die Formel $C_9H_{12}O$ (o-Aethylphenylmethyläther $= C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$) ergab. Diese Substanz wurde mit Kaliumhydroxyd verschmolzen, nach beendigter Operation die Flüssigkeit neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Aus diesem Ätherauszug wurden sehr geringe Mengen einer Säure erhalten, welche an Reaktionen und Schmelzpunkt als Salicylsäure erkannt werden konnten. Wird die Reaktion zu früh unterbrochen, so erhält man einen phenolartigen Körper, welcher nach gemachter Analyse die Formel $C_8H_{10}O$ ergab.

---

[1]) Annalen d. Chem. und Pharm. 128, 122.

[2]) Annalen d. Chem. und Pharm. 58, 272.

[3]) Philos. Transact. 1840, 350.

[4]) Arch. d. Pharm. 211 1883.

[5]) Jahresbericht der Chemie 1875, 859.

[6]) Ber. d. chem. Ges. 12, 1658.

Die erste Fraktion ist ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_8H_{10} (m- und p-Xylol = $C_6H_4(CH_3)_2$) und gibt bei der Oxydation ein Gemenge von Iso- und Terephtalsäure.

Die höher siedende Fraktion hat die Formel C_9H_{12} (m-Aethyltoluol = $C_6H_4<^{C_2H_5}_{CH_3}$) und gibt bei der Oxydation Isophtalsäure. Die letzte Fraktion besitzt die Formel $C_{13}H_{20}$ und gibt bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben harzigen Substanzen eine geringe Menge Benzoësäure, Essigsäure und vielleicht auch etwas Propionsäure.

Flückiger[1]) fand im Ammoniacum bis zu 70 Proz. Harz, welches, der trockenen Destillation unterworfen, braune Öle lieferte, die ungefähr bei 250° zu sieden beginnen, bei der Rektifikation jedoch keinen blaugefärbten Anteil geben. Umbelliferon wurde nicht erhalten, mit Kalihydrat verschmolzen lieferte das Harz Resorcin, der Zinkstaubdestillation unterworfen 40 Proz. aromatisches Öl. Neben dem Harz findet sich Gummi, sowie 1/3 Proz. ätherisches Öl, kein Schwefel.

Preiszewski[2]) fand bei einer Untersuchung des Ammoniacum ein saures hellbraunes Harz, ein indifferentes, schwarzbraun gefärbtes schwefelhaltiges Harz, ein rötlich gefärbtes, nicht schwefelhaltiges ätherisches Öl und Gummi.

Frischmuth[3]) fand 11% Gummi (mit 2,51% Asche) von der Formel $[C_5H_8O_4(C_6H_{10}O_5)_2]n$.

Das ätherische Öl (0.3%) dreht schwach rechts, siedet zwischen 250 und 290° hat ein spez. Gew. von 0.891 und ist frei von Schwefel.[4])

Die Zusammensetzung des Harzes war also nicht bekannt.

Ich habe dasselbe mit den Herren Luz,[5]) Oesterle und Lüdy untersucht.

Das Ammoniacum wurde zunächst mit Äther behandelt, der 69% der Droge löste. Dies Rohharz, dessen Lösung mit Plugges Bromlauge und Natriumhypochlorit rot, mit Eisenchlorid rotviolett, mit Chlorkalk orangegelb wurde und das sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig gut, in Alkalien nur unvollständig löste, reagierte sauer, gab an Wasser einen sauren Körper ab, der auch die Eisenchloridreaktion zeigte und lieferte, auch bei der trockenen Destillation nicht, Umbelliferon. Bei der trockenen Destillation wurde vielmehr wieder der Körper, der die Eisenchloridreaktion zeigte, erhalten.

---

1) Pharmakognosie. 3. Aufl.

2) Inaugur. Dissertat. Dorpat 1892, 66.

3) Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 36, S. 542 und 617, Chem. Centralbl. 1897, II S. 979, 1898, I S. 36.

4) Über ältere Unters. vgl. Gildemeister und Hofmann, Äther. Öle, S. 755,

5) Tschirch und Luz, Über das Ammoniacum. Arch. d. Pharm. 1895. Heft 7, S. 540. Angaben über Säure- und Verseifungszahlen finden sich in Dieterichs Harzanalyse.

Der in Äther unlösliche Rückstand des Ammoniacums wurde mit Wasser erschöpft. Es ging Gummi in Lösung (22.6 %) und ein unlöslicher Körper (3.5 %) blieb zurück.

Um die wasserlösliche Säure, welche die Reaktionen des Ammoniacums bedingt, zu isolieren, wurde das Gummiharz mit heißem Wasser extrahiert — man kann auch, da der Harzester schwer verseifbar ist, die beim Abdestillieren des Öles restierende Lauge benutzen —. Die trübe wässerige Lösung wurde mit Äther durchgeschüttelt und die Schichten durch geringen Alkoholzusatz getrennt, der Äther abgezogen und der Rückstand wiederholt mit heißem Wasser extrahiert. Die vereinigten wässerigen Auszüge wurden mit Soda neutralisiert und eingedampft, der Rückstand dann mit Schwefelsäure zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt.

Der Äther ließ beim Verdunsten einige Kristalle zurück, die, aus heißem Wasser umkristallisiert, bei 157° schmolzen und alle Reaktionen der Salicylsäure gaben. Die freie Säure des Ammoniacums ist also Salicylsäure.

Der ätherische Auszug des Gummiharzes gab an Sulfitlauge keine Aldehyde ab. Schüttelt man ihn alsdann mit 5 % Kalilauge so lange aus, bis letztere nichts mehr aus dem Äther aufnimmt, so bleibt im Äther neben dem ätherischen Öle ein resenartiger Körper zurück, der durch Destillation mit Wasserdampf vom ätherischen Öle getrennt werden kann. Das Resen wird von kaustischen und kohlensauren Alkalien kaum angegriffen, ebensowenig von Salzsäure und Essigsäure, es löst sich dagegen in konz. Schwefelsäure, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Äther und Eisessig. Aus der alkoholischen Lösung kann es mit salzsäurehaltigem Wasser gefällt werden. Das Resen gibt die Pluggesche Bromreaktion nicht und enthält keinen Schwefel. Das Ammoniacum ist überhaupt schwefelfrei.

Die beim Ausschütteln des Äthers mit 5 % Kalilauge erhaltene braune Lauge wurde mit Salzsäure ausgefällt und das dabei sich abscheidende Harz, das den Charakter eines Resins besaß, mit Kalilauge in der gewöhnlichen Weise verseift. Die Verseifungslauge wurde erst täglich, dann dreimal wöchentlich zerlegt und die Abscheidung nach Waschen mit heißem Wasser weiter verseift. Die Hydrolyse war erst nach sechs Monaten beendigt. Die bei der Zerlegung der Verseifungslaugen und dem Waschen der Abscheidungen erhaltenen sauren Flüssigkeiten wurden mit Äther ausgeschüttelt, der kristallinische Rückstand mit Tierkohle entfärbt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Die hierbei erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei 156°, gaben alle Reaktionen der Salizylsäure und folgende Verbrennungszahlen:

Gefunden
(Mittel aus 4 Analysen)
C = 57.16
H = 4.95

Wurden die Kristalle sehr vorsichtig sublimiert, so schmolzen sie dann bei 157° und lieferten folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_7H_6O_3$
C = 60.44	60.87 %
H = 4.41	4.35 %

Die Zahlen stimmen somit auf Salizylsäure und die Kristalle zeigten denn auch gleichen Schmelzpunkt, gleiche Löslichkeitsverhältnisse, sowie alle Reaktionen der Salizylsäure, besonders die mit Eisenchlorid, Kupfersulfat, Natriumnitrit und Schwefelsäure und lieferten mit Salpetersäure (durch ihre Reaktionen identifizierte) Nitrosalizylsäure. Durch den Nachweis freier und gebundener Salizylsäure sind nunmehr die eigentümlichen Eisenchloridreaktionen des Ammoniacums aufgeklärt, sowie das von Ciamician beobachtete Auftreten von Körpern unter den Produkten der Zinkstaubdestillation, die beim Oxydieren wieder Salizylsäure lieferten.

In den Mutterlaugen der Salizylsäureisolierung fanden sich aber noch reichliche Mengen von flüchtigen Fettsäuren. Dieselben wurden zunächst mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abgezogen. Der Rückstand roch nach Baldriansäure und Buttersäure. Wir versuchten zunächst die Säuren mit Kalk zu trennen und erhielten denn auch bei 30 und 70° Abscheidungen, die auf das Vorhandensein von Buttersäure und Baldriansäure deuteten. Die genaue Trennung gelang mittelst der Äthylester. Der gesamte, die Fettsäure enthaltende saure Rückstand wurde in Alkohol gelöst und behufs Esterifizierung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Estergemisch wurde entsäuert, entwässert und fraktioniert. Die erste Fraktion (bis 80°) bestand nur aus Alkohol- und Ätherresten, die zweite (bis 110°) roch schön aromatisch, die dritte (110—115°) besaß den Geruch und die Eigenschaften des Buttersäureäthylesters, die vierte (115—135°) roch nach Baldriansäureäthylester. Der Siedepunkt des Buttersäureäthylesters wird von Kopp auf 115° (von Fittig auf 119°) angesetzt, der des Baldriansäureäthylesters auf 134°. Es war demnach der Nachweis geleistet, daß bei der Verseifung auch Buttersäure und Baldriansäure gebildet werden. Ob dieselben durch Zersetzung des Tannols oder der Salizylsäure sekundär entstanden

oder mit der Salizylsäure gepaart waren, oder als Fettsäureester des Tannols im Ammoniacum neben dem Salizylsäuretannolester präformiert vorhanden sind, bleibt zu untersuchen.

Nachdem die Verseifung (die auch mit Schwefelsäure durchgeführt werden kann) beendet war, der ausfallende Harzkörper also keinerlei Salizylsäurereaktion mehr gab, wurde die durch Salzsäure erzielte Abscheidung, der Paarling der Salizylsäure, durch Fällen der alkoholischen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser aschefrei gemacht. Der resultierende Körper zeigte die Eigenschaften eines Resinotannols und wurde daher Ammoresinotannol genannt. Er bildete ein braunes Pulver, das sich in Alkalien, Aceton, Eisessig und Alkohol leicht, kaum in Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff, gar nicht in Petroläther und Benzol löste. Durch konz. Salzsäure wird es schwarz. Eisenchlorid erzeugt einen braunen Niederschlag, Bleiacetat eine schokoladebraune Fällung, Kalipyrochromat färbt die Lösung dunkler. Brom bildet stark bromhaltige Derivate, Zinkstaub reduziert zu einem gelben Körper, der nicht auf Eisen reagiert.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 6 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_3$
C = 73.25	73.47 %
H = 9.77	10.20 %

Man kann also dem Ammoresinotannol die vorläufige Formel $C_{18}H_{30}O_3$ geben.

Übergießt man das Ammoresinotannol mit der Pluggeschen Bromlauge ($3.0\ NaOH + 2.0\ Br + 100\ H_2O$), so färbt es sich kirschrot, eine ganz ähnliche Reaktion gibt das Resin und das Ammoniacum selbst, sodaß also die Pluggesche Reaktion auf den im Ammoniacum vorhandenen Ammoresinotannolester zurückzuführen ist. Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagieren auf das Ammoresinotannol nicht. Konz. Salpetersäure bildete eine stickstoffhaltige Säure, die als Styphninsäure (Trinitroresorcin $= C_6H(OH)_2NO_2)_3$) erkannt und identifiziert wurde. Die Lösung des Körpers schmeckte adstringierend, nicht bitter, färbte weder Seide noch Wolle, Cyankali färbte die Lösung nicht, auch der Rückstand enthielt kein isopurpursaures Kali. Die Styphninsäure, die über das Kaliumsalz hin gereinigt wurde, bildete hexagonale Kristalle, die in Alkohol gelöst durch Schwefelammonium dunkelrot wurden. Neben Styphninsäure wurde weder Oxalsäure noch Pikrinsäure gefunden. Die von Schwanert bei der Nitrierung des ganzen Harzes erhaltene Styphninsäure entstammt also dem Ammoresinotannol.

Schmelzendes Kali lieferte Kristalle, die bei 110° schmolzen und alle Reaktionen des Resorcins gaben. Sie waren leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, wenig löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, Kalkwasser färbte erst blaßlila, dann hellgrün. Natronlauge löst lila, die Farbe geht aber bald in grün über. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung dunkelviolett. Wenig Natronlauge färbt rosenrot. Auf Zusatz von Chloroform und Erwärmen auf 50° nimmt die Mischung eine feuerrote Farbe an, auf Zusatz von Salpetersäure tritt Entfärbung ein. Die wässerige Lösung wird durch Ferrosulfat und Bleiacetat nicht verändert (Unterschied von Pyrogallol), durch Bleiessig aber gefällt. In wenig Wasser gelöst und mit Bromwasser versetzt, scheidet sich ein breiartiger Niederschlag ab, Silbernitrat und Fehlingsche Lösung werden reduziert (Unterschied von Protokatechusäure).

Das von Hlasiwetz und Barth bei der Kalischmelze des ganzen Harzes erhaltene Resorcin entstammt somit dem Ammoresinotannol.

Das Ammoresinotannol läßt sich schon mit Eisessig und Natriumacetat am Rückflußkühler acetylieren. Das Acetylderivat lieferte folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{29}O_3 \cdot CH_3CO$
C = 71.25	71.42
H = 9.26	9.52

Mit Benzoylchlorid benzoyliert wurde ein Monobenzoylderivat erhalten, das folgende Analysenzahlen zeigte:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{29}O_3 \cdot C_6H_5CO$
C = 75.38	75.38 %
H = 8.39	8.54 %

Man darf daher in dem Ammoresinotannol ein Hydroxyl annehmen und ihm die vorläufige Formel $C_{18}H_{29}O_2OH$ geben.

Sowohl im Acetyl- wie im Benzoylderivate ist die Gerbstoffnatur des Ammoresinotannols maskiert.

Da das Ammoresinotannol ein Alkohol ist und bei der Verseifung des Harzesters neben Ammoresinotannol Salicylsäure auftritt, so darf man wohl im Ammonicum einen Salicylsäure-Ammoresinotannolester $C_{18}H_{29}O_2OCO \cdot OH \cdot C_6H_4$ annehmen.

Anhang.

Marokkanisches Ammoniacum.

Das marokkanische Ammoniacum ist nach Lindley das Gummiharz von Ferula tingitana. Da es mit alkoholischem Ammoniak übergossen eine blaufluoreszierende Lösung liefert, gehört es zu den umbelliferonhaltigen Gummiharzen, reiht sich also dem Galbanum an (s. das folgende Kapitel).

Es ist bisher noch nicht untersucht worden.

Die schizogenen Sekretbehälter der Wurzelrinde liegen in konzentrischen Kreisen.[1])

2. Galbanum.

Galbanum ist der eingetrocknete Milchsaft von Ferula galbaniflua Boissier et Buhse. Es findet sich in langen schizogenen siebteilständigen Sekretbehältern, die sowohl in der Rinde wie in den zahlreichen markständigen Bündeln der Stengel, als auch (vereinzelt) im Marke liegen.[2]) Es wird, wie es scheint, nur von den unteren Teilen der Stengel und von der Basis der Blätter abgesammelt. Es tritt freiwillig aus (oder infolge von Insektenstichen?).

Mit dem Mikroskop betrachtet zeigt Galbanum eine homogene Grundmasse, in welche zahlreiche kleine Körnchen (Harz) und Tröpfchen (Öl) eingebettet sind (Wiesner).

Das Galbanum habe ich mit Herrn A. Conrady[3]) untersucht. Es ist nicht sehr oft analysiert worden, wohl aber haben Studien über dasselbe zu sehr bemerkenswerten Resultaten geführt.

Von den älteren Untersuchungen, z. B. denen Caspar Neumanns, abgesehen, ist das Harz vornehmlich von Johnston, Vigier, Mössmer, Hirschsohn, Baker, E. Dieterich, Morris untersucht worden (s. oben S. 105, 144). Meist handelte es sich bei diesen Arbeiten nur um Feststellung der Rohbestandteile: Öl, Harz, Gummi und um Reaktionen derselben. Eingehender ist von diesen nur das Öl studiert worden und zwar von Sommer, Mössmer, Flückiger Wallach und Brühl und Kachler. Bei Hirschsohn[4]) findet sich die Angabe,

---

[1]) Tschirch Arch. d. Ph. 1886. S. 824.

[2]) Tschirch, Arch. d. Pharm. 1886 und Angew. Pflanzenanatomie.

[3]) Tschirch und Conrady, Ueber des Galbanumharz, Arch. d. Pharm. 1894, Heft 2. Angaben über Säure- und Verseifungszahlen finden sich in Dieterichs Harzanalyse.

[4]) Pharm. Zeitschr. f. Russland, 1875, S. 225.

daß im Galbanum drei Harzsäuren enthalten seien und Umbelliferon darin wahrscheinlich in freiem Zustande vorkomme. Derselbe fand auch darin eine neue krist. Säure, die er „Galbanumsäure“[1]) nannte. Elementaranalysen der Harze finden sich bei Johnston und Mössmer. Theoretisch wichtig ist die Entdeckung Sommers (1859), daß Galbanum bei der trockenen Destillation 0.8 % Umbelliferon liefert (s. oben S. 144) und die Mössmers, daß man den Körper reichlicher erhält, wenn man das Harz mit Salzsäure im Rohr erhitzt. Hlasiwetz und Barth erhielten bei der Kalischmelze des Harzes neben Oxalsäure und Fettsäuren viel Resorcin, das bei dieser Gelegenheit entdeckt wurde,[2]) Schwanert[3]) bei der Behandlung mit Salpetersäure Styphinsäure und Kamphresinsäure (letztere ein Gemisch von Kampfer- und Kamphoronsäure). Die Zusammensetzung des Harzes war also noch nicht bekannt, die Entstehung des Unbelliferons nicht aufgeklärt. Bemerkenswert und charakteristisch ist die Rotfärbung des Galbanums durch Salzsäure und die Bläuung, die alkoholische Harzlösung mit Salzsäure bei gelinder Erwärmung vorübergehend annimmt, eine Reaktion, die Flückiger auf Resorcin (und Umbelliferon) zurückführt.[4])

Das ätherische Öl[5]) enthält einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (d-Pinen), ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Cadinen) und Ölester (Bornylvalerianat?) bei der trockenen Destillation liefert Galbanum ein prachtvoll blaues Öl vom Sdpkt. 289°, das nach Kachler[6]) einen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$ enthält. Dem durch Erhitzen auf 250° von letzterem befreiten Öle wurde die Formel $C_{10}H_{16}O$ gegeben.

Das Gummi dreht die Polarisationsebene nicht (Hirschsohn).

Zur Darstellung des Reinharzes wurde das Galbanum mit Alkohol behandelt, wobei das Gummi nebst Pflanzenresten (ca. 27 % der Droge) ungelöst zurückbleibt, die alkoholische Lösung dann zur Entfernung der Hauptmenge des im ganzen ca. 9.5 % der Droge betragenden ätherischen Öles mit Petroläther so lange durchschüttelt, bis derselbe farblos ablief, dann der Alkohol abgezogen und der Harzrückstand (ca. 63.5 % der Droge) in Natriumsalicylatlösung (1 : 1) aufgelöst.[7]) Die klare Lösung wurde darauf in viel Wasser gegossen, wobei sich der Harzkörper abscheidet, etwa in freiem Zustande vorhandenes Umbelliferon aber in Lösung bleibt. In der Tat zeigte denn auch die vom Harze

---

[1]) Chem. Zeitg. 1893, S. 195.

[2]) Lieb. Ann. 130. S. 354.

[3]) Ebenda 128. S. 122.

[4]) Flückiger erhielt bei Galbanum in granis nach dem Befeuchten mit Alkohol durch Salpetersäure Violettfärbung, eine Reaktion, die bei G. in massis ausblieb.

[5]) Brühl, Ber. d. chem. Ges. 21. S. 164 Wallach, Lieb. Ann. 238 S. 81. Gildemeister und Hoffmann, Die äther. Öle 1899, S. 753.

Vgl. auch die Monographie Hirschsohns in Pharm. Journ. 1876 p. 369 und Flückiger Pharmakognosie.

[6]) Arch. d. Pharm. 1859. S. 3.

[7]) Daß Harze sich in Natriumsalicylatlösung (1 : 1) auflösen, hat Conrady ermittelt. Ihr Lösungsverhältnis in Epichlorhydrin und Dichlorhydrin hat neuerdings Flemming festgestellt (vgl. S. 41).

abfiltrierte Natriumsalicylatlösung nach Zusatz von Kalilauge die charakteristische blaue Fluoreszenz einer Umbelliferonlösung und verlor dieselbe nach längerem Erhitzen mit Kali gänzlich, indem das Umbelliferon in Umbellsäure überging. Wurde die so erhaltene fluoreszenzfreie Lösung nach vorsichtigem Ausfällen der Salicylsäure durch verd. Schwefelsäure und Entfernen kleiner Harzbeimengungen mittelst Chloroform zur Trockne gebracht, so ließ sich aus dem Rückstande ein Gehalt von ca. 0.25 % Umbelliferon berechnen. Daß in der Tat Umbellsäure gebildet war, zeigte die Reaktion mittelst Chloroform und Kalilauge. Es trat die für Umbellsäure charakteristische Grünfärbung ein (s. weiter unten).

Eine gesondert vorgenommene Prüfung des Galbanums auf Aldehyde ergab ein negatives Resultat.

Das aus der Natriumsalicylatlösung mit Wasser abgeschiedene Harz wurde zunächst durch Waschen mit Wasser von jeder Spur Salicylat befreit, dann getrocknet und zum Entfernen der letzten Spuren ätherischen Öles mit Petroläther behandelt. Das so erhaltene gelbe Harz trug ganz den Charakter eines Resins. Es ließ sich geschmolzen (Schmp. 48—50°) in seidenglänzende Fäden ausziehen. Es gab mit Ammoniak keine Umbelliferonreaktion mehr, auch (in Alkohol gelöst) nicht die oben erwähnte Reaktion mit Salzsäure, löste sich in den üblichen Harzlösungsmitteln, wenig in Kalikarbonat, gar nicht in Ammoniak. Wurde es dagegen in konz. Schwefelsäure gelöst und die rotbraune Lösung mit Wasser gefällt, so zeigte letzteres die Umbelliferonreaktion.

Das Resin wurde nunmehr in der üblichen Weise mit Kalilauge verseift und die Verseifungslauge täglich mit Salzsäure gefällt. Aus der sauren Lauge konnte durch Alkoholäther eine Säure isoliert werden, die löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, bei 240° sich bräunte und dann ohne zu schmelzen sich zersetzte und deren Verbrennungszahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH = CH \cdot COOH$
C = 59.96	60.00 %
H = 4.12	4.44 %

auch auf Umbellsäure ([a-] m-Dioxyzimtsäure) stimmten. Dieselbe ist aber nicht im Resin vorgebildet, sondern wird beim Kochen mit Kalilauge erst aus dem hierbei sich abspaltenden Umbelliferon gebildet.

Diese Umbellsäure zeigt nun folgende merkwürdige Reaktion. Sie nimmt mit Kalilauge und Chloroform (oder Chloralhydrat) schon

in der Kälte eine intensiv grüne Farbe an — Umbelliferon färbt sich erst nach dem Kochen mit Kali, d. h. nach Überführung in Umbellsäure grün — welche Farbe durch Zusatz von Salzsäure erst in violett, dann in blau übergeht und schließlich ganz verschwindet, aber auf erneuten Kalizusatz wieder hervortritt. Das Spektrum der grünen Lösung ist durch zwei Bänder charakterisiert, die mit Band I und II des Chlorophyllspektrums speziell des der Chlorophyllinsäure (Alkachlorophyll) übereinstimmen.[1])

Da Bayer[2]) beim Behandeln von Furfurol mit Resorcin oder Pyrogallol einen Körper enthielt, dessen grüne Lösung gleichfalls Band I des Chlorophylls zeigt, so darf man für den vorliegenden Fall wohl eine ähnliche Reaktion annehmen. Vermutlich entsteht hier, da die Bedingungen der Reimerschen Synthese erfüllt sind, ein aromatischer Oxyaldehyd, der, da sein Vorhandensein sich nicht nachweisen ließ (Sulfitlauge nahm nichts auf), sofort auf den Rest des aromatischen Alkohols (des Umbelliferons) unter Bildung einer grünen Substanz in der gleichen Weise einwirkte, wie bei der Reimerschen Reaktion der Aldehyd, das Furfurol, auf die aromatischen Alkohole, das Resorcin und Pyrogallol.

Resorcin in der gleichen Weise wie Umbellsäure behandelt, liefert eine rote Lösung, die im Spektrum auch zwei Bänder, aber an ganz anderer Stelle zeigt. Man kann daher durch diese Spektralreaktion beide Körper von einander unterscheiden und wir konnten mit ihrer Hilfe zeigen, daß Resorcin sich weder im Galbanum vorfindet, noch sich bei der oben beschriebenen Kaliverseifung bildet.

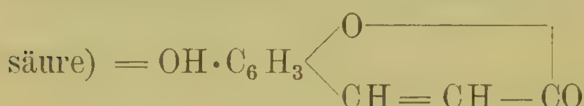
Wenn nun auch schon aus dem Auftreten von Umbellsäure bei der alkalischen Verseifung auf das Vorhandensein von gebundenem Umbelliferon im Harzester geschlossen werden konnte, so mußte doch noch der direkte Beweis hierfür erbracht werden. Dies geschah durch Verseifung mit Schwefelsäure (3 Schwefels. + 5 H_2O), von der Umbelliferon nicht wesentlich angegriffen wird. Erhitzt man das Resin einen Tag mit Schwefelsäure und läßt erkalten, so findet man am anderen Morgen den ganzen Boden der Schale mit Umbelliferonkristallen bedeckt. Setzt man die Schwefelsäurehydrolyse einige Monate fort, so erhält man täglich neue Umbelliferonmengen (von denen abgegossen

[1]) Vgl. die genaue Beschreibung des oben erwähnten Spektrums im Arch. d. Pharm. 1894 und Tschirch, Unters. über das Chlorophyll 1884, Taf. 3. Vgl. ferner Tschirch, Über Farbstoffe mit chlorophyllähnlichen Spektren. Verhandl. der Naturforschervers. in Wien, S. 385.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 5, S. 26.

wird), während das Resin immer spröder wird. Schließlich wird das Harz pulverig und gibt nun nach dem Waschen mit heißem Wasser in Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak versetzt, keine Umbelliferonreaktion mehr. Die gesammelten Umbelliferonkristalle, sowie die weiteren, durch Neutralisieren der sauren Lauge erhaltenen, wurden umkristallisiert und sublimiert. Sie schmolzen bei 224—224.5°, gaben alle Umbelliferonreaktionen und lieferten folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_9H_6O_3$
C = 66.66	66.67 %
H = 3.87	3.70 %

Die Kristalle sind also Umbelliferon (das innere Anhydrid der Umbellsäure) = 

Wurden die Kristalle in alkoholischer Lösung mit KOH und Jodäthyl am Rückflußkühler erhitzt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen und die Abscheidung umkristallisiert, so erhielt man kleine, schwach rosa gefärbte Kristallnadeln, die etwas nach Cumarin rochen und, wie die Elementaranalyse lehrte,

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$
C = 69.45	69.47 %
H = 5.30	5.26 %

als der Umbelliferonäthyläther $C_2H_5O—C_6H_3 \cdot C_3H_2O_2$ zu betrachten sind. Auch hierdurch also ist der Beweis erbracht, daß bei der Hydrolyse des Resins wirklich Umbelliferon entsteht.

Auf obige Weise kann man aus dem Resin 20 % Umbelliferon erhalten, also außerordentlich viel mehr als bei der pyrogenen Zersetzung des Harzes.

Die Frage, ob im Galbanum Resorcin, welches bekanntlich bei der Kalischmelze des Umbelliferons entsteht, vorkommt oder bei der Verseifung sich bildet, mußte auf Grund der Reaktionen verneint werden. Resorcin wird durch verd. Salpetersäure erst gelb, dann rot, dann entfärbt (Umbelliferon bei längerem Erhitzen gelbgrün), durch Kali und Chloroform beim Erhitzen rot, nach Zusatz von Salzsäure entfärbt (Umbelliferon grün, s. oben), durch konz. Schwefelsäure gelblich ohne Fluoreszenz gelöst (Umbelliferon farblos, mit Fluoreszenz gelöst), durch Salzsäure und Zucker in alkoholischer Lösung rot (Umbelliferon beim Erhitzen gelblich, dann braunrot), mit Natronlauge und Tetrachlorkohlenstoff in alkoholischer

Lösung gelbgrün, dann braungrün (Umbelliferon gelblich). Die oben erwähnte Rotfärbung, die die Droge mit Salzsäure erleidet, ist von der Resorcin-Salzsäurereaktion gänzlich verschieden, also nicht auf dieses zu beziehen, aber auch nicht auf Umbelliferon, auf das Resin oder das Resinotannol. Wie eine auf diesen Punkt gerichtete Untersuchung lehrte, ist die Reaktion auf einen Bestandteil oder Begleiter des kaltextrahierten ätherischen Galbanumöles[1]) zurückzuführen, aber jedenfalls auf einen leicht zersetzlichen und mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, denn man bekommt sie nicht immer mit demselben, namentlich nicht mit Öl, das mit Wasserdämpfen destilliert war. Am besten tritt sie an kalt mit Petroläther extrahiertem Öle ein. Auch Baldrian- und Sumbulöl zeigen die Reaktion. Die Sache bedarf also noch der Aufklärung.

Der bei der Schwefelsäurehydrolyse des Resins neben Umbelliferon abgespaltene Körper zeigte den Charakter eines Resinotannols, wir nannten ihn daher Galbaresinotannol. Er wurde durch häufig wiederholtes Fällen aus alkalischer und alkoholischer Lösung mit Salzsäure, schließlich über das Baryumsalz gereinigt und bildete so dargestellt ein bräunliches Pulver, das sich leicht in Alkohol, Kalilauge, Natriumsalicylat (1 : 1), Aceton, sehr schwer in Äther, fast gar nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak löste. Eisenchlorid und Kalichromat färbten die alkoholische Lösung dunkler, besonders ersteres tiefbraun.

Der völlig trockene Körper lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 7 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_3$
C = 73.43	73.47 %
H = 9.99	10.20 %

Man kann dem Galbaresinotannol also die Formel $C_{18}H_{30}O_3$ geben. Er ist isomer mit dem Ammoresinotannol.

Mit Eisessig und Natriumacetat am Rückflußkühler acetyliert lieferte das Galbaresinotannol ein Acetylderivat:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{29}O_3 \cdot CH_3CO$
C = 71.19	71.43 %
H = 9.72	9.52 %

Benzoylchlorid gab ein in Chloroform lösliches Benzoylderivat. Man kann daher dem Galbaresinotannol die Formel $C_{18}H_{29}O_2OH$ geben.

[1]) Bornylvalerianat kommt nicht in Betracht, wie wir früher glaubten. Ein Bornylvalerianat, das wir Schimmel & Co. verdanken, zeigte wenigstens die Reaktion nicht.

Hydroxylamin und Phenylhydracin reagieren nicht auf Galbaresinotannol, Brom und Jod bilden stark bromhaltige Derivate. Die trockene Destillation lieferte kein Umbelliferon, auch keine Fettsäuren, sondern eine grünlichbraune Flüssigkeit, deren niedrig siedender Anteil (125—130°) nach Cymol roch und deren höher siedender (250 bis 265°) grün gefärbt war. Die Destillation des Galberesinotannols mit Phosphorpentoxyd lieferte eine reichliche Menge eines dicken Öles mit blauer Fluoreszenz und Petrolgeruch, das sich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform leicht löste. Die ätherische Lösung veränderte sich nicht durch Brom. Fraktioniert man das Produkt, so erhält man einen glatt bei 195° siedenden Anteil, der sich als ein anscheinend aromatischer Kohlenwasserstoff[1]) der Formel $C_{15}H_{20}$ erwies:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{20}$
C = 90.26	90.00 %
H = 10.28	10.00 %

Konz. wie verd. Salpetersäure wirkten auf den Kohlenwasserstoff energisch ein. Doch wurde hierbei nicht — wie bei dem sonst ähnlichen Kohlenwasserstoff, den Oesterle[2]) bei der Zinkstaubdestillation des Albans als erste Fraktion erhielt — Blumengeruch beobachtet. Das Produkt war ein geruchloses Harz, das in Alkohol, Äther, Chloroform, Natriumsalicylat (1:1) und Ätzlauge sich löste und Stickstoff enthielt.

Bei der Oxydation des Galbanumharzes hatte Schwanert Styphninsäure und Kamphresinsäure (Kampfersäure und Kamphoronsäure) erhalten. Das Auftreten der ersteren konnte auf das Umbelliferon zurückgeführt werden, welcher Körper unter Umständen mit HNO_3 Trinitroresorcin liefert. Es zeigte sich denn auch, daß bei vorsichtiger Nitrierung nach der Methode Wredens[3]) — Erhitzen von 20.0 Galbaresinotannol 350.0 Salpetersäure (spez. Gew. 1.27) bis zur Lösung — das Galbaresinotannol keine Styphninsäure und auch keine Pikrinsäure liefert. Wir dürfen daher das Auftreten des Trinitroresorcins unter den Produkten der Nitrierung des Galbanumharzes auf Rechnung des Umbelliferons setzen. Dagegen wurde bei der Behandlung des Galbaresinotannols mit Salpetersäure Kampfersäure und Kamphoronsäure erhalten. Dampft man nämlich das nach

[1]) Der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{20}$, den Orndorff (Am. chem. Journ. 15, p. 268) durch Einwirkung von H_2SO_4 auf Aceton erhielt, siedet bei 280—282°.

[2]) Tschirch und Oesterle, Studien über die Guttapercha, Arch. d. Pharm. 1892, S. 641.

[3]) Lieb. Ann. 163, S. 323.

obiger Vorschrift erhaltene Reaktionsgemisch so lange ab, bis sich weiße Dämpfe bilden, nimmt den Rückstand mit heißem Wasser auf und schüttelt mit Äther aus, so hinterläßt der Äther eine kristallinische Masse, die durch Umkristallisieren aus Äther in farblosen Blättchen erhalten wird. Diese wurden durch Chloroform in einen chloroformlöslichen und einen chloroformunlöslichen Anteil geschieden. Der in Chloroform unlösliche Anteil, aus Äther umkristallisiert, lieferte farblose Blättchen, die bei 177.5° schmolzen (Schmelzpunkt der Kampfersäure = 175—178° nach Fittig und Tollens) und folgende Verbrennungszahlen lieferten:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$
C = 60.10	60.00 %
H = 8.04	8.00 %

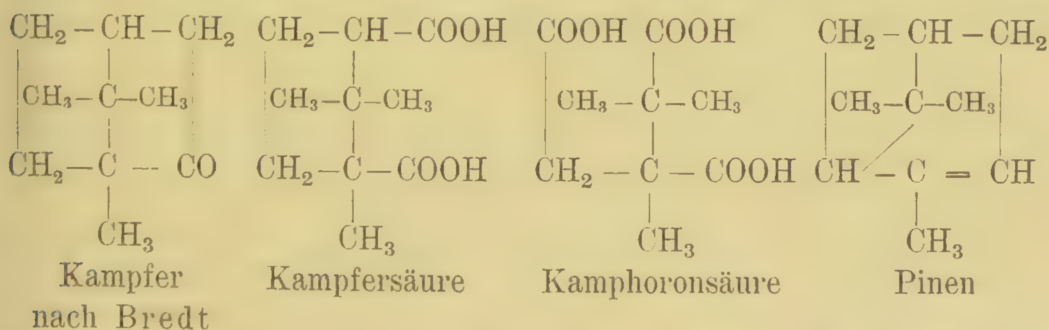
Es lag demnach Kampfersäure $C_5H_5(CH_3)_3(COOH)_2$ vor.

Das Chloroform hatte einen zweiten Körper aufgenommen, der, in Nadeln kristallisierend, bei 137° schmolz und durch die Elementaranalyse:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{14}O_6$
C = 49.63	49.54 %
H = 6.27	6.42 %

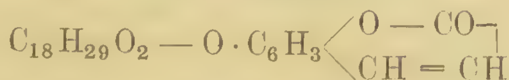
als Kamphoronsäure $C_3H_2(CH_3)_3(COOH)_3$ erkannt wurde.

Diese Reaktion bringt das Galbaresinotannol in interessante Beziehungen zum Kampfer, der bekanntlich auch bei der Oxydation mit Salpetersäure Kampfersäure und Kamphoronsäure liefert und zum Pinen.



Kampfer nach Bredt — Kampfersäure — Kamphoronsäure — Pinen

Da das Galbaresinotannol ein Alkohol ist und das Umbelliferon auch, so mußte im Resin ein Harzäther und nicht ein Harzester vorliegen. Diesem Äther würde die Formel:



zukommen. Dieselbe verlangt auf ein Molekül Galbaresinotannol ein Molekül Umbelliferon. Auf je 50.0 Tannol wurden ca. 20.0 reines

Umbelliferon erhalten. Die Theorie verlangt 27. Die Differenz kann sehr wohl auf Verluste bei der umständlichen Reinigung geschoben werden.

Das Resorcin, welches Hlasiwetz bei der Kalischmelze des Galbanums erhielt, entstammt, wie er bereits selbst angibt, dem Umbelliferon.

Im Vorstehenden ist von der Galbanumsäure Hirschsohns[1]) nicht die Rede. Wir mußten ihr Vorhandensein bestreiten. Da ich nun gelegentlich eines Besuches in St. Petersburg von Herrn Dr. Hirschsohn etwas von seiner Galbanumsäure erhielt, habe ich mit Herrn Knitl die Versuche, diese Säure zu isolieren, wieder aufgenommen.[2])

Um Galbanumsäure zu gewinnen, machten wir folgende Versuche:

1. Wir unterzogen Galbanumharz erster Qualität (von C. Haaf in Bern) der gleichen chemischen Untersuchung wie Opopanax: Lösen des Harzes in Alkohol, Trennen des Öles mit Petroläther, Sulfitlaugeausschüttelung, Behandlung der ätherischen Galbanumlösung mit 2—5 % Natriumkarbonat und Hydrolyse mit Kaliumkarbonat.

2. Sodann wendeten wir die von Hirschsohn angegebene Methode an: Lösen des Harzes in Chloroform, Ausschütteln dieser Lösung mit Natronlauge und Fällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure.

In beiden Fällen erzielten wir nur negative Resultate. Eine Galbanumsäure war nicht zu erhalten. Dagegen gelang es uns, an der Stelle, wo man Galbanumsäure hätte finden sollen, stets Umbelliferon nachzuweisen.

Die durch die Güte des Herrn Dr. Hirschsohn erhaltene Probe der kristallinischen Hirschsohnschen Galbanumsäure stellte weiße, geschmack- und geruchlose Nädelchen dar.

Nach verschiedenen Vorproben erwies sich die Sublimation zur Darstellung eines vollkommen analysenreinen Körpers als am brauchbarsten. Leider blieb aber bei dieser Operation ein großer Teil verkohlt zurück, sodaß die Ausbeute wohl ein großes Volumen, aber nur eine sehr geringe Gewichtsmenge lieferte. Das Sublimationsprodukt schmolz zwischen 157 und 158° C., war vollkommen unlöslich in kaltem Wasser und konnte nur in stark kochendem Wasser in Lösung erhalten werden. Alkohol, Äther und Chloroform lösten schnell. Die alkoholische und die wässerige Lösung röteten blaues Lackmuspapier schwach. Gegen Eisenchlorid, Bleiacetat, Liebermannsches Phenolreagens, Kaliumpermanganat und Fehlingsche Lösung verhielt sich der Körper vollkommen indifferent. Er war löslich in siedendem Ammoniak.

[1]) Chem. Zeitg. 1893, S. 195.

[2]) Tschirch und Knitl, Arch. d. Pharm. 1899. S. 269.

Die Analyse Knitls ergab:

(Mittel von 3 Analysen)	Molekulargewicht
H = 9.35 %	590
C = 79.74 %	

Ich habe dann mit Herrn K. G. von Küylenstjerna ein anderes Muster der Galbanumsäure untersucht,[1]) aber andere Resultate erhalten.

Die Untersuchung beschäftigte sich mit einer ebenfalls von Hirschsohn erhaltenen Galbanumsäure. Die Anwesenheit einer derartigen Säure in normalem Galbanum war von mir und Conrady und später von mir und Knitl bestritten worden. Nach den Angaben von Hirschsohn unterliegt es aber keinem Zweifel, daß es auch Galbanumsorten gibt, aus denen sich diese Säure gewinnen läßt. Dieselben sind aber jedenfalls selten. Als Material lag eine Probe der kristallinischen Hirschsohnschen Galbanumsäure vor. Leider war die Quantität nicht ausreichend um die Untersuchung allseitig durchzuführen.

Die Substanz stellte gelbweiße, geschmack- und geruchlose, sublimierbare Nädelchen dar. Zur Darstellung eines vollkommen analysenreinen Körpers erwies sich das vielmalige Umkristallisieren aus etwas verdünntem Alkohol oder Eisessig als am brauchbarsten. Sie kristallisiert aus verdünntem Alkohol in prachtvollen 1—2 cm langen, farblosen Nadeln; aus Eisessig in schönen Kristallaggregaten von Prismen. Läßt man einen Tropfen der essigsauren Lösung auf dem Objektglas verdampfen, so beobachtet man unter dem Mikroskop zweierlei Kristalle, und zwar an dem Rande nadelförmige Kristalle von schiefer Auslöschung und in der Mitte mehr tafelförmige Kristalle von paralleler und senkrechter Auslöschung. Der Körper scheint also dimorph zu sein, wenn nicht die verschiedene Kristallausbildung ihre Erklärung darin findet, daß der Körper nicht einheitlich ist.

Bei der Reindarstellung durch Sublimation, bleibt ein großer Teil verkohlt zurück, sodaß die Ausbeute eine sehr geringe ist. Der Schmelzpunkt der Kristalle liegt scharf bei 155 - 156° C. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig, schwer in kochendem Wasser und unlöslich in kaltem Wasser. Die alkoholische und wässerige Lösung rötet blaues Lackmuspapier nur schwach. Eine Lösung des Natriumsalzes der Säure wird von CO_2 gefällt. Gegen Eisenchlorid, Bleiacetat, Kaliumpermanganat, Liebermannsches Phenolreagens verhielt sich der Körper vollkommen indifferent. Er gibt auch nicht Liebermanns Cholestolreaktion. Bei

[1]) Tschirch und Küylenstjerna, Arch. d. Pharm. 1904. S. 533.

der Salkowski-Hesseschen Reaktion war die Tropfenfärbung rotviolett, schnell verschwindend, die Schwefelsäure hellgelb und das Chloroform farblos. Mit konzentrierter und rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur farblos; beim Erwärmen entstand eine gelbe, harzige Schmiere. Mit konzentrierter Schwefelsäure entstand eine gelbe Flüssigkeit, die sofort farblos wurde. Konzentrierte Salzsäure färbte nicht, ebensowenig frisch bereitetes Carosches Reagens.

Der Körper enthält kein Kristallwasser und ergab nach dem Trocknen bei 60° C. bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_2$:	$C_{20}H_{30}O_3$:
75.54	75.00	75.47 %
9.28	9.62	9.43 %

Es kommt also die Formel C_6H_9O oder $C_{13}H_{20}O_2$ oder $C_{20}H_{30}O_3$ in Betracht.

Das Silbersalz wurde in folgender Weise dargestellt. Eine alkoholische Lösung der Säure wurde mit einer solchen von Silbernitrat versetzt und danach vorsichtig verdünntes Ammoniak tropfenweise hinzugefügt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Das Silbersalz ist ein weißer, amorpher Körper, der sich sehr leicht in Ammoniak löst, aber schwer in Alkohol. Es enthielt 34.40 % Ag. $C_{13}H_{19}AgO_2$ verlangt 34.28 % Ag.

Baryumsalz. Eine ätherische Lösung der Säure wurde mit Barytwasser geschüttelt und nachher einige Stunden sich selbst überlassen, um möglicherweise ein kristallinisches Salz in der Ätherschicht zu erhalten. Es entstand aber kein derartiges Salz, weshalb die Ätherschicht abgetrennt und abgedunstet wurde. Der weiße, pulverförmige Rückstand war nicht kristallinisch zu erhalten. Das Salz enthielt 23.93 % Ba. $(C_{13}H_{19}O_2)_2Ba$ verlangt 24.86 % Ba.

Wenn man die Bestimmung der Azidität der Säure durch Titration mit $^n/_2$ alkoholischer Kalilösung vornimmt, kann man ziemlich sicher sein, daß die Bildung von sauren Salzen ausgeschlossen ist, wenn als Indikator Phenolphthaleïn Verwendung findet und nicht Lackmus, weil bei dem letzteren der Farbenumschlag oft schon eintritt, wenn man eine zur Bildung eines sauren Salzes erforderliche Menge Kali hinzugefügt hat.

Die Titration wurde also mit $^n/_2$ KOH-Lösung und Phenolphthaleïn als Indikator vorgenommen.

Die direkte Titration ergab die Säurezahl 241.6. Zur Bildung des Kalisalzes brauchten demnach 100 g Säure, 16.7 g Kalium. Das Kalisalz enthielt also 14.36 % K.

Die Ergebnisse der Titration stimmen nicht sehr gut überein mit der Formel $C_{13}H_{20}O_2$, denn diese verlangt zur Bildung des Monokaliumsalzes 18.75 % K. und ihr Monokaliumsalz enthält 15.85 % K.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden sowohl nach der Gefrierpunktsmethode wie nach der Siedepunktsmethode in den Beckmannschen Apparaten vorgenommen. Die Resultate sind folgende:

Gefriermethode. Molekulargewicht: 92.0, 101.1, 119.8.
Siedemethode (mit Aceton). Molekulargewicht: 115.5, 145.3, 135.3, 156.3, 167.5, 183.9.
Siedemethode (mit Äther). Molekulargewicht: 305,8, 295,7, 279,2.

Die Ursache der Schwankungen in den Zahlen ist vielleicht darin zu suchen, daß der Körper sich einerseits leicht polymerisiert und andererseits große Neigung mit Lösungsmitteln komplexe Molekular-Verbindungen zu geben, besitzt. In letzterem Falle würde man natürlich ein etwas zu niedriges Molekulargewicht finden. Da die Resultate obiger Versuche keinen sicheren Anhaltspunkt zur Beurteilung der wahren Molekulargröße ergeben haben, wurde mit Hilfe der Jodzahl versucht, einen solchen zu finden.

Die Jodzahl wurde sowohl nach dem Hüblschen, wie nach dem Wijsschen Verfahren bestimmt:

1. 0.5 g Säure absorbierten 0.5608 g Jod = 112.2 %
2. 0.5 „ „ „ 0.5556 „ „ = 111.1 „

Unter Annahme von nur einer Äthylenbindung, welche doch am wahrscheinlichsten ist, würde die Jodzahl einer Molekulargröße der Säure annähernd 191 (statt 208 nach der Formel $C_{13}H_{20}O_2$) entsprechen.

Aus dem Jodadditionsprodukt (nach dem Hüblschen Verfahren) wurde durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure ein Körper erhalten, der von der Galbanumsäure ganz verschieden war. Leider war aber die Substanzmenge nicht ausreichend, um dieselbe zu reinigen und weiter zu untersuchen. Die Darstellung eines Acetylproduktes wurde durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid nach der Methode von Liebermann versucht, aber ohne Erfolg, denn die freie Säure wurde immer als Endprodukt wieder bekommen; die Säure enthielt also keine Phenolgruppe.

Welche Beschaffenheit das Galbanum hatte, aus welchem Hirschsohn diese eigenartige Säure darstellte, ist uns nicht bekannt und wir konnten es auch nicht erfahren. Wir konnten aus dem Handelsgalbanum keine Galbanumsäure erhalten.

Endlich sei erwähnt, daß es uns gelungen ist, auch aus Sumbulwurzel Umbelliferon zu isolieren, welche Droge dasselbe in freiem Zustande enthält. Dagegen konnte aus Rad. levistici und Mei kein freies Umbelliferon isoliert werden.

3. Laretiaharz.

Das Gummiharz von Laretia acaulis, Guil. et Hook., einer chilenischen Umbellifere, wird neuerdings als Ersatz des Galbanums empfohlen.[1] Es riecht wie dieses und enthält Umbelliferon, sowie ein bei 160° übergehendes Terpen. Es gibt die Salzsäurereaktion schwächer wie Galbanum.

4. Sagapen.

An das Galbanum schließt sich unmittelbar das Sagapen an. Über seine Gewinnung ist nichts bekannt. Es stammt aber jedenfalls auch von einer persischen Umbellifere und bestimmt von einer Ferula; ob aber von Ferula Szovitziana konnte auch durch Vergleich der in der Droge vorkommenden Pflanzenreste mit Herbarmaterial von mir nicht sicher festgestellt werden.

Ich habe das Sagapen mit Herrn Hohenadel[2]) studiert.

Es wurde früher untersucht von Neumann, Braconnot, Pelletier (1811), der darin Apfelsäure glaubte gefunden zu haben, Brandes (1818), der die Salzsäurereaktion des Harzes auffand und auch Malate unter den Bestandteilen angibt, Johnston (1840), der dem Harze die Formel $C_{40}H_{29}O_9$ gab, Przeciszewski (1861), der das Harz für schwefelhaltig erklärt und bei der trockenen Destillation Nädelchen erhielt, Vigier (1870) und Hirschsohn (1875), der die Salzsäurereaktion weiter studierte und zu diagnostischen Zwecken benutzte.

Sommer fand unter den Produkten der trockenen Destillation Umbelliferon. Hlasiwetz und Barth erhielten (1866) bei der Kalischmelze viel Resorcin. Flückiger gibt an, daß Sagapen schwefelfrei sei und mit Salzsäure geschüttelt die Umbelliferonreaktion gibt.

Das sowohl galbanum- wie asaartig riechende Gummiharz wurde in Äther gelöst, wobei 23.3% Gummi übrigblieben, dann das ätherische Öl (19.2%) zunächst mit Petroläther, dann mit Wasserdampf entfernt. Das hierbei resultierende, bei 74—76° schmelzende schwefelfreie (das ätherische Öl enthält 9.7% Schwefel) Harz, das die Salzsäurereaktion

[1]) Thoms, Über Laretiaharz, Notizbl. d. K. bot. Gart. zu Berlin II Nr. 19 (1899).

[2]) Tschirch und Hohenadel, Ueber das Sagapen. Arch. d. Pharm. 1895. S. 259, vgl. auch die Dissertation Hohenadels, Bern 1895.

des Sagapens (Rot- resp. Violettfärbung) nicht mehr gab — die Reaktion kommt einem in Petroläther löslichen, daher mit dem Öl extrahierten Körper zu — ließ sich in lange seidenglänzende Fäden ausziehen, zeigt also den Charakter eines Resins (Sagaresin). Es wurde hydrolysiert.

Zuvor wurde jedoch durch einen besonderen Versuch festgestellt, daß Sagapen kein Vanillin enthält, wohl aber freies Umbelliferon. Um letzteres nachzuweisen, wurde ein Teil des ursprünglichen Harzes in Natriumsalicylatlösung (1:1) gelöst, das Harz mit viel Wasser ausgefällt, aus dem Filtrate die Salicylsäure mit verd. Schwefelsäure gefällt, das Filtrat neutralisiert, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Umkristallisieren mit Tierkohle resultierten 0.11% farbloser Kristalle. Löst man das Harz in konz. Schwefelsäure auf, fällt mit Wasser aus, so erhält man 0.14% dieser Kristalle. Dieselben schmolzen bei 224° und gaben alle Reaktionen der Umbelliferons.

Die Hydrolyse des Resins wurde mit Schwefelsäure (1 : 1) vorgenommen. Sie war erst nach einigen Monaten beendet. Alle 2 bis 3 Tage wurde die Verseifungsflüssigkeit vom immer pulveriger werdenden Harze abgegossen und erneuert. Die sauren Laugen schieden beim Erkalten Kristalle ab, die gesammelt und durch Kristallisation gereinigt wurden. Die Lauge wurde durch Fällen mit Wasser vom Harze befreit, mit KOH nahezu neutralisiert, das Kalisulfat durch Kristallisation abgeschieden und der Verdampfungsrückstand mit Alkohol aufgenommen. Auch aus dieser Lösung wurden reichlich Kristalle erhalten. Dieselben umkristallisiert und endlich sublimiert, zeigten die Kristallform des Umbelliferons, schmolzen bei 224—225° und gaben alle Reaktionen des Umbelliferons (siehe oben unter Galbanum), lieferten mit Brom Tribromumbelliferon und zeigten in wässeriger Lösung noch bei einer Verdünnung 1 : 10 000 000 auf Zusatz von Ammoniak blaue Fluoreszenz. Auch die Elementaranalyse stimmte auf Umbelliferon:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_9H_6O_3$
C = 66.62	66.67
H = 3.71	3.70

Die Ausbeute an reinen Kristallen betrug 15.7% des Resins.

Der bei der Hydrolyse erhaltene Paarling des Umbelliferons, der schließlich pulverig geworden war, wurde durch wiederholtes Ausfällen aus ammoniakalischer und alkoholischer Lösung aschefrei erhalten. Er löste sich in Alkalien leicht, weniger leicht in Alkohol,

Äther, Aceton, nicht in Petroläther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Eisenchlorid gab in alkoholischer Lösung sofort eine dunkle Fällung, Kalipyrochromat erst nach einiger Zeit, alkoholische Kalilauge erzeugte einen braunen Niederschlag, der sich an der Luft schwarz färbte. Der Körper wurde Sagaresinotannol genannt. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 5 Analysen	Berechnet für $C_{24}H_{28}O_5$
C = 72.62	72.73 %
H = 7.10	7.07 %

Das Acetylderivat, durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, am Rückflußkühler erhalten, lieferte folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{24}H_{27}O_5 \cdot CH_3CO$
C = 71.20	71.23 %
H = 6.91	6.85 %

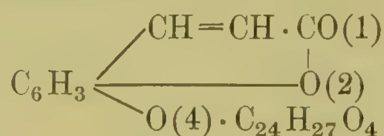
Das Benzoylderivat mittelst Benzoylchlorid dargestellt:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{24}H_{27}O_5 \cdot C_6H_5CO$
C = 74.40	74.40 %
H = 6.38	6.40 %

Man darf daher dem Sagaresinotannol die Formel $C_{24}H_{27}O_4 \cdot OH$ geben.

Jod und Brom werden vom Sagaresinotannol aufgenommen. Die Behandlung mit konz. Salpetersäure lieferte keine Kampfersäure, sondern Kristalle vom Schmp. 175.5°, die als Styphninsäure identifiziert wurden.

Das Sagaresin wäre also auch hier wie beim Galbanum als ein Umbelliferonäther aufzufassen. Man könnte demselben die Formel:



geben.

Auf 40.0 reines Sagaresinotannol wurden 15.7 reines Umbelliferon erhalten. 40.0 würden, obige Formel angenommen, 16.3 Umbelliferon entsprechen. Der Verlust könnte durch den Reinigungsprozeß erklärt werden.

5. Asa foetida.

Die Asa foetida ist der eingetrocknete Milchsaft der Wurzeln persischer Ferulaarten.

Das Dictionary of economic products of India gibt zwei Stammpflanzen an:

1. Ferula alliacea Boiss. (F. assa foetida Boiss. et Bunge (non Linné)) liefert Hing (Hind. Bomb. Guz.) Hingu (Sanscrit).



Figur 11. Die Methode der Asa foetida-Gewinnung durch Abtragen von Scheiben von der Wurzel.

(Nach Kämpfer, Amoenitatum exoticarum politico-physico medicarum fasc. V. Lemgoviae 1712.)

2. Ferula foetida Regel (F. Sorodosma Bent. et Trim., Scorodosma foetidum Bunge, Ferula asa foetida Boiss.) liefert Hingra (Hind.) Hingu (Sansc.)

Der Milchsaft findet sich in sehr zahlreichen und langen, in konzentrischen Zonen angeordneten schizogenen Sekretkanälen[1]) der Rinde und tritt bei der geringsten Verletzung von Wurzel (und Stengel) aus.

Wie es scheint ist die Gewinnung nach der Gegend verschieden. In Persien wird offenbar noch jetzt in der gleichen Weise vorgegangen, wie es Kämpfer[2]) beschreibt und abbildet, d. h. man schneidet den Stengel ab, legt die Wurzel frei und trägt nacheinander Quer-Scheiben ab. (Fig. 11.) Der austretende Milchsaft wird dann jeweilen abgekratzt. In Kandahar in Afghanistan werden dagegen keine Scheiben abgetragen,[3]) sondern die freigelegten Wurzelköpfe nach Abschneiden des Stengels wiederholt angeschnitten und die Schnittflächen mit frischen Blättern bedeckt. Das Harz sammelt sich in den Gruben rings um die Wurzel und an dieser selbst. Nach Aitschison[4]) erfolgt die Gewinnung in Herat im Juni, in anderen Gebieten im April, immer wenn die Blätter zu welken beginnen und nur von nicht blühenden Pflanzen.

Die mikroskopische Untersuchung der Asa foetida zeigt, daß sie ein sehr inhomogenes Gemenge ist, neben Partien die nur aus Gummi bestehen, findet man solche, die in eine Gummimasse eingebettet zahlreiche Körnchen von Harz und Tröpfchen von Öl erkennen lassen (Wiesner).

Die Asa foetida habe ich mit Herrn Polášek[5]) untersucht.

Sie wurde schon studiert von Pelletier (1811),[6]) der Äpfelsäure unter den Bestandteilen angibt, Brandes (1818),[7]) der die Rohbestandteile bestimmte, Johnston (1840),[8]) der dem Harze die Formel $C_{20}H_{26}O_5$ gab, Vigier[9]) (1869), Hirschsohn (1878),[10]) Pierre (1883),[11]) der die Asche bestimmte, Flückiger[12]) u. a. E. Schmidt und Denner[13]) fanden darin Vanillin, Stenhouse[14]) und Semmler untersuchten

[1]) Tschirch, Arch. d. Pharm. 1886 und Angew. Pflanzenanatomie S. 479 u. 486.

[2]) Amoenitatum exoticarum politico-physico medicarum fasc. V. Lemgoviae 1712. Abbild. in fasc. III, p. 548.

[3]) Bellew. From the Indus to the Tigris. London 1874.

[4]) Pharm. Journ. 1886 und 1887.

[5]) Tschirch und Polášek: Ueber die Asa foetida Arch. d. Pharm. 1897, S. 125. Details in der Dissertation Polášeks. Bern 1897.

[6]) Bull. de pharm. 1811.

[7]) Trommsd. Journ. d. Pharm. 1818.

[8]) Philos. Transact. 1840, p. 354.

[9]) Gommes-résines des Ombellifères Paris 1869.

[10]) Arch. d. Pharm. 1878, S. 310.

[11]) Jahresber. d. Pharm. 1883, S. 245.

[12]) Pharmacognosie (1891), S. 51.

[13]) Jahresb. d. Pharm. 1886. S. 100.

[14]) Ann. d. Pharm. 71 S. 23, Fehlings Handwörterb. 1871. S. 801.

das ätherische Öl — dasselbe enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$, zwei Disulfide $C_7H_{14}S_2$ und $C_{11}H_{20}S_2$, dann $C_8H_{16}S_2$, $C_{10}H_{18}S_2$ und einen schwefelfreien Körper $(C_{10}H_{16}O)_n$ — [1]) Hlasiwetz und Barth fanden in der Kalischmelze Protocatechusäure und Resorcin und entdeckten die Ferulasäure,[2]) deren Konstitution von Tiemann und Nagaj aufgeklärt wurde, Sommer[3]) fand (1859) unter den Produkten der pyrogenen Zersetzung Umbelliferon.

a) Gewöhnliche Asa foetida oder Hingra.

Die gewöhnlich im Handel befindliche Asa foetida ist die Hingrasorte. Wir benutzten die Handelsware in massis, sowie (zur quantitativen Bestimmung) die Sorte in lacrymis. Sie wurde zunächst mit Alkohol extrahiert, der Alkohol zu $^2/_3$ abgezogen und der Rückstand behufs Entfernung des ätherischen Öles mit Petroläther behandelt. Die vom Petroläther befreite Harzlösung wurde mit Wasser gefällt und die Fällung dann mit heißem Wasser so lange gewaschen, als das Abfließende noch sauer reagierte. Das Wasser gab mit Bleiessig einen gelben, mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. Es lieferte erkaltet reichlich Kristalle vom Schmp. 168°, enthielt also freie Ferulasäure. Um dieselbe vollständig zu entfernen und gleichzeitig etwa vorhandene Aldehyde zu isolieren, wurde das mit Wasser ausgefällte Harz schließlich direkt ohne vorherige Behandlung mit heißem Wasser in Äther gelöst. Hierbei blieb ein in Äther unlöslicher Harzanteil zurück. Dieser wiederholt durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser gereinigt, bildete schließlich ein braunes, in heißem Wasser nicht schmelzendes Pulver, dessen alkoholische Lösung mit Bleiacetat einen bräunlich-gelben, mit Eisenchlorid einen braunen, mit Kalipyrochromat einen gelbbraunen Niederschlag gab und auf Zusatz von alkoholischem Kali in konz. Lösung eine dunkle Fällung erlitt. Der Körper trug also den Charakter eines Resinotannols. Er wurde Asaresinotannol genannt. Schüttelt man die ätherische Harzlösung wiederholt mit Sulfitlauge aus, zerlegt die Lauge mit Schwefelsäure, kristallisiert den Rückstand aus Ligroin und sublimiert, so erhält man 0,06 % eines vanilleartig riechenden Körpers, dessen Kristalle bei 81° schmolzen und durch alle Reaktionen sich als Vanillin auswiesen.

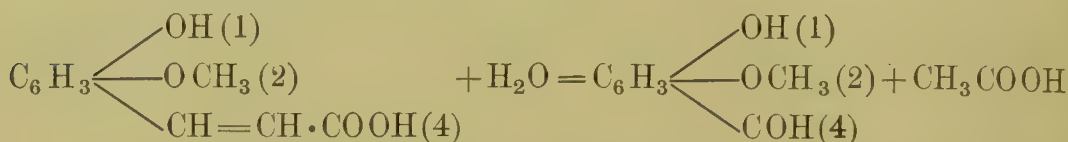
Das Vanillin kann sehr wohl als ein Oxydationsprodukt der Ferulasäure betrachtet werden. Denn, wie ein ad hoc angestellter

[1]) Arch. d. Pharm. 229. S. 1.

[2]) Jahresb. 1866. S. 95, Fehlings Handwörterb. 1871. S. 801. Liebigs Ann. 138. S. 63.

[3]) Arch. d. Pharm. 1859.

Versuch lehrte, geht Ferulasäure, wenn man sie z. B. mit sehr schwacher Permanganatlösung oxydiert, in Vanillin über:



$$C_6H_3\begin{cases}OH\,(1)\\ OCH_3\,(2)\\ CH{=}CH\cdot COOH\,(4)\end{cases} + H_2O = C_6H_3\begin{cases}OH\,(1)\\ OCH_3\,(2)\\ COH\,(4)\end{cases} + CH_3COOH$$

Schüttelt man die ätherische Harzlösung, nachdem die Sulfitlauge abgeschieden wurde, mit Sodalösung aus, so erhält man durch Zerlegen der Sodalauge mit Schwefelsäure beträchtliche Mengen von Ferulasäure. Diese freie Ferulasäure des Harzes kann auch in der Weise gewonnen werden, daß man die alkoholische Harzlösung mit alkoholischem Bleiacetat fällt, den Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt und die Ferulasäure mit Kohle umkristallisiert. Diese Methode eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung der Säure. Es wurden 1.28% freie Ferulasäure in der Asa nachgewiesen. Man kann aber auch, wenn es sich nur darum handelt Ferulasäure darzustellen, die Asa foetida mit Wasser auskochen. Die beim Erkalten der abgezogenen Kochlaugen anschießenden Kristalle wurden mit Kohle umkristallisiert. Die Ferulasäurekristalle schmelzen bei 168.5°, sind sehr wenig in kaltem, nicht leicht in heißem Wasser löslich. Bleizucker erzeugt einen zitronengelben, durch Ammoniak orangegelb werdenden Niederschlag, konz. Schwefelsäure löst bräunlichgelb mit grüner Fluoreszenz. In den letzten Phasen des Auskochens der Asa mit Wasser nimmt, wenn sich keine Ferulasäure mehr abscheidet, das Wasser eine grünlichgelbe Färbung an und es scheiden sich auf der Oberfläche Tröpfchen ab. Diese geben an Wasser eine Substanz ab, die die Reaktionen der Isoferulasäure zeigt: Grünfärbung mit Kupfersulfat. Zu fassen war der Körper nicht. Freies Umbelliferon begleitet die freie Ferulasäure in der Asa nicht. Denn wenn man die Asa in Natriumsalicylatlösung (1:1) auflöst und das Harz durch Verdünnen mit Wasser wieder abscheidet, so zeigt das Filtrat, nach Abscheidung der Salicylsäure mit Ammoniak versetzt, keine blaue Fluoreszenz, auch nicht, wenn zuvor die Ferulasäure durch Bleiessig entfernt wurde.

Das von Ferulasäure und Vanillin befreite Harz zeigte ganz den Charakter eines Resins. Das Asaresin wurde hydrolysiert und zwar zunächst mit Kalikarbonat (1% dann 4%) und Einleiten von Wasserdampf. Die Verseifungslauge wurde täglich zerlegt und das abgeschiedene Harz weiter verseift. Aus der sauren Verseifungslauge wurden wieder reichlich Kristalle erhalten, die bei 168.5° schmolzen,

alle Reaktionen der Ferulasäure und auch auf diese stimmende Analysenzahlen gaben:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C = 61.80	61.86 %
H = 5.29	5.15 %

Die bei der Hydrolyse mit Kalicarbonat aus dem Harzester abgespaltene Säure war also Ferulasäure.

Man kann, um die Verseifung zu beschleunigen, die verdünnte Karbonatlauge nicht durch eine konzentriertere oder durch Kalihydrat ersetzen, da die Ferulasäure alsdann zerlegt oder — wie es scheint — in die nicht oder schwer kristallisierende Isoferulasäure verwandelt wird.

Der Paarling der Ferulasäure fällt beim Zerlegen der Verseifungslauge mit Mineralsäure pulverig aus, sobald die Hydrolyse beendet ist. Er gibt alsdann weder Ferulasäure- noch Umbelliferonreaktion. Er wurde durch Fällen aus alkoholischer Lösung mit salzsaurem Wasser gereinigt und lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{24}H_{34}O_5$
C = 71.69	71.64 %
H = 8.65	8.46 %

Er gibt alle Reaktionen eines Resinotannols und erwies sich identisch mit dem oben erwähnten Asaresinotannol.

Das Benzoylderivat, das sich ganz konform mit früher beschriebenen Benzoylderivaten anderer Tannole leicht in Äther, Essigäther und Chloroform, sehr schwierig in Alkohol löst und bei dem wieder der Tannolcharakter vollständig maskiert ist, wurde ebenfalls analysiert:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{24}H_{33}O_5 \cdot C_6H_5CO$
C = 73.40	73.52 %
H = 7.51	7.51 %

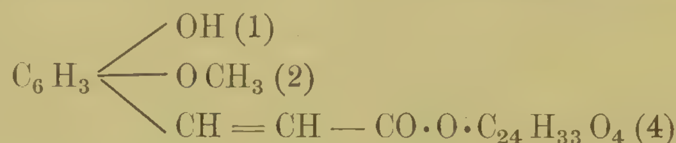
Das Acetylderivat, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr erhalten, gab folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{24}H_{33}O_5 \cdot CH_3CO$
C = 70.04	70.27 %
H = 8.44	8.11 %

Daraus dürfen wir also schließen, daß das Asaresinotannol, dessen Formel einem Hexahydrosagaresinotannol entspricht, ein Hydroxyl enthält, also die Formel $C_{24}H_{33}O_4OH$ besitzt. Methoxyl enthält das

Asaresinotannol nicht. Konz. Salpetersäure bildet daraus Pikrinsäure, gegen schmelzendes Kali ist es sehr resistent.

Da Asaresinotannol ein Alkohol ist und bei der Hydrolyse Ferulasäure abgespalten wird, so sind wir berechtigt, das Asaresin als einen Ferulasäure-Asaresinotannolester aufzufassen:



Ungelöst war aber noch die Frage, auf welche Weise bei der trockenen Destillation der Asa foetida das Umbelliferon entsteht. Sie wurde auf folgende Weise gelöst.

Wird das von freier Ferulasäure und Vanillin befreite Resin statt mit Kalikarbonat mit Schwefelsäure (3:4) unter Einleiten von Wasserdampf hydrolysiert, so erhält man nicht Ferulasäure, sondern Umbelliferon. Schon nach zwölfstündigem Kochen ist nach dem Erkalten der ganze Boden der Schale mit Kristallen bedeckt. Trennt man die saure Lauge täglich ab, so erhält man täglich neue Mengen derselben. Erst nach dreimonatlichem Erwärmen mit Schwefelsäure ist die Zerlegung beendet, vorausgesetzt, daß man alle paar Tage die Harzmasse, bevor man sie weiter hydrolysiert, pulvert und mit heißem Wasser auszieht. Die Kristalle wurden gesammelt und mit Tierkohle umkristallisiert. Sie bildeten schließlich farblose Nadeln, die bei 224.5° schmolzen und alle Umbelliferonreaktionen gaben. Die Lösungen fluoreszierten, besonders nach Ammoniakzusatz, blau. Die Lösung in Schwefelsäure verliert die Fluoreszenz durch Zusatz von Salpetersäure, setzt man dann Kali zu, so wird die gelbe Lösung orange, durch Kalikarbonat blutrot. Die ammoniakalische Umbelliferonlösung wird durch Bleiessig zitronengelb gefällt. Auch die Analysenzahlen stimmen auf Umbelliferon:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_9H_6O_3$
C = 66.64	66.67 %
H = 3.91	3.70 %

Neben Umbelliferon wurde bei der Schwefelsäurehydrolyse wieder Asaresinotannol erhalten. Dasselbe bildete ein braunes Pulver, das sich leicht in Alkohol, Aceton, Essigsäure, Amylalkohol und Kali, schwer in Benzol, Toluol und Ammoniak, spurenweis in Äther, nicht in Petroläther löste. Eisenchlorid gibt einen dunklen, Kalipyrochromat einen gelben Niederschlag, alkoholisches Kali fällt, der Niederschlag wird an der Luft schwarz.

Um festzustellen, unter welchen Bedingungen das Umbelliferon bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure aus der Ferulasäure — denn nur diese kommt in Betracht — entsteht, wurde zunächst reine Ferulasäure mit Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf behandelt. Es wurde kein Umbelliferon gebildet: die Säure wird erst rosa, dann dunkelrot und schließlich violett. Die Lösung läßt, mit Wasser verdünnt, einen dunkelblauen Niederschlag fallen und ist dann fuchsinrot. Sie zeigt zwei Absorptionsbänder. Auch wenn man Ferulasäure, mit Asaresinotannol gemischt, mit Schwefelsäure erhitzt, wird kein Umbelliferon gebildet, wohl aber, wenn man an Stelle des Asaresinotannols das Destillat verwendet, welches bei der Schwefelsäurehydrolyse mittelst Wasserdampf überdestilliert.

Nach allem, was wir bisher über die Entstehung derartiger Körper wissen, mußte man annehmen, daß das Umbelliferon aus der Ferulasäure unter dem Einflusse phenolartiger Körper entsteht.

Die Bildung würde alsdann ähnlich der Pechmannschen[1] Reaktion zu denken sein. v. Pechmann gelangt bekanntlich zum Umbelliferon durch Kondensation von Äpfelsäure mit Resorcin und zum Daphnetin durch Kondensation der Äpfelsäure mit Pyrogallol.

Ein Versuch ergab, daß in der Tat beim Erhitzen von Ferulasäure mit Resorcin und H_2SO_4 ein Reaktionsprodukt erhalten werden kann, das, mit NH_3 versetzt, eine blaue, oder (bei stärkerem Erhitzen) eine schöne grüne Fluoreszenz zeigt. Diesen Versuch wiederholten wir mit größeren Mengen.

Molekulare Mengen von Ferulasäure und Resorcin wurden unter den gleichen Verhältnissen, wie bei der Schwefelsäure-Hydrolyse mit 55 % Schwefelsäure, unter Einleiten von Wasserdampf erhitzt. Die zuerst schwach rosaviolette Färbung verlor sich; die Schwefelsäure wurde bräunlich trübe, später klärte sie sich unter gleichzeitiger Braunfärbung. Die übergehenden Dämpfe zeigten einen starken Guajacolgeruch und auf dem Destillate schwammen gelbliche Tröpfchen, die vorsichtig gesammelt wurden. Nach zweistündigem Kochen, das so reguliert werden muß, daß im Kolben die Schwefelsäure stets den gleichen Konzentrationsgrad hat, ließen wir erkalten. Die Schwefelsäure trübte sich und nach 12 Stunden war der Boden des Kolbens mit kleinen spießigen Kriställchen bedeckt, die gesammelt, gewaschen und mit Blutkohle entfärbt in rein weißen, verfilzten Nadeln erhalten wurden. Dieselben gaben alle Reaktionen des Umbelliferons. Spektro-

[1]) Ber. d. chem. Ges. 17, S. 929; vgl. auch Bizzari, Gazz. chim. 15, p. 33

skopisch untersucht, gibt eine ammoniakalische Umbelliferonlösung kein Band, sie absorbiert nur das Violett, macht man sie sauer, so verschwindet die Absorption ebenso wie die Fluoreszenz.

Die Kristalle zeigten, über H_2SO_4 getrocknet, einen Schmelzpunkt von 224° und gaben bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6O_3$
C = 66.43	66.67
H = 4.09	3.70

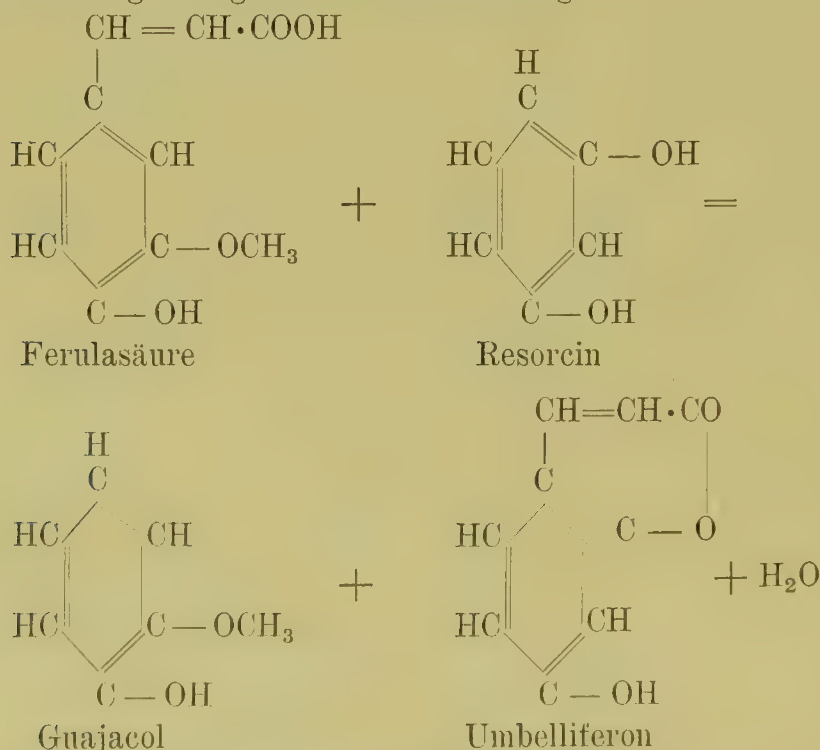
Die Kristalle bestanden also aus Umbelliferon.

Das gesammelte Destillat schüttelten wir mit Äther aus und ließen verdunsten. Das zurückbleibende, stark nach Guajacol riechende, gelbliche Fluidum wurde über Chlorcalcium getrocknet und durch Fraktionierung gereinigt. Dasselbe ging zwischen 201 und 202° beinahe vollkommen über.

Die alkoholische Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, gab die für Guajacol charakteristische, blaue, bald ins Smaragdgrün übergehende Färbung. Auch die Elementaranalyse bestätigte, daß der Körper Guajacol war.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_8O_2$
C = 67.44	67.74
H = 6.68	6.53

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

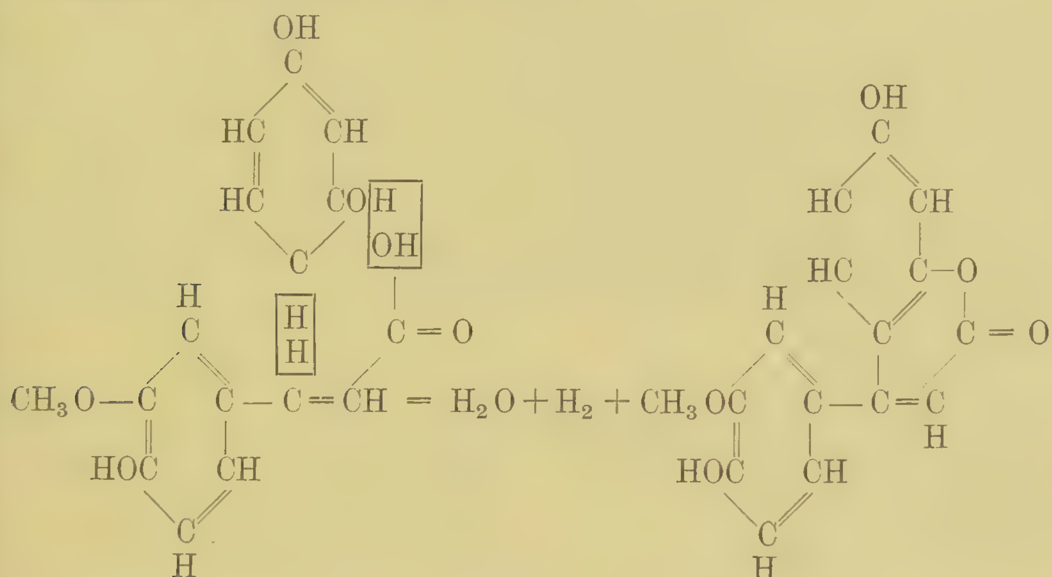


Ferulasäure — Resorcin

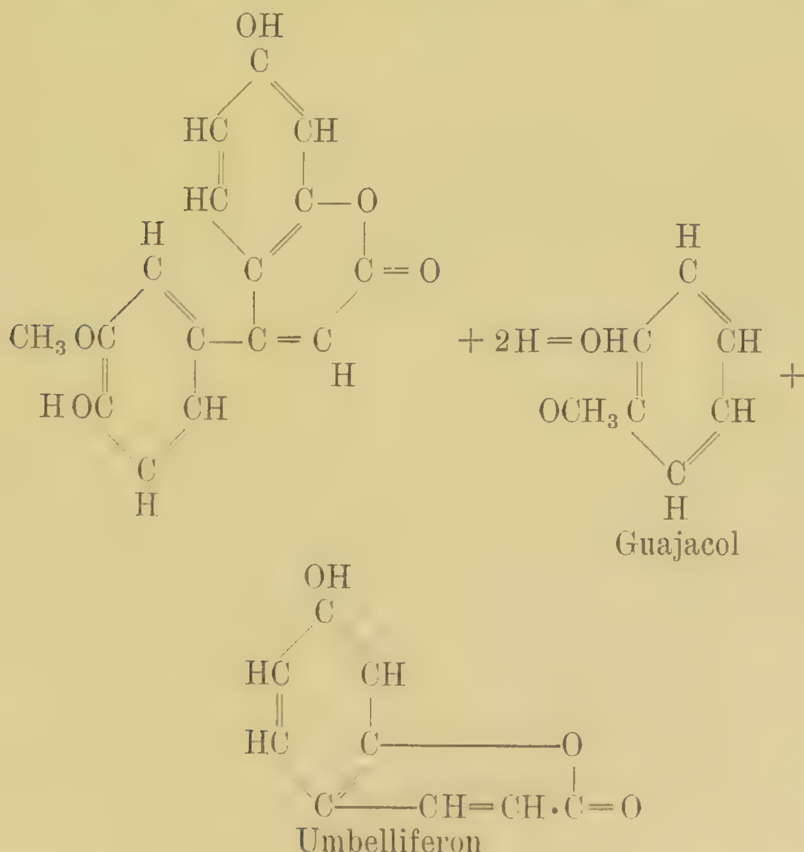
Guajacol — Umbelliferon

Aber auch ohne Anwendung von Wärme geht Ferulasäure in Umbelliferon über, wenn konz. H_2SO_4 genommen wird.

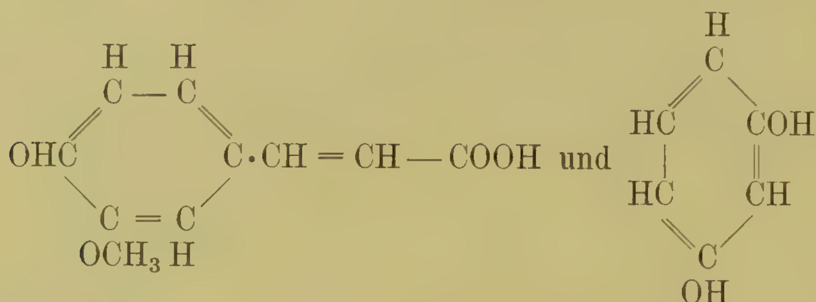
Den Vorgang, der sich bei der Umwandlung von Ferulasäure in Umbelliferon abspielt, kann man sich folgendermaßen vorstellen. Zunächst kondensiert sich unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O und 2H Ferulasäure und Resorcin, wie folgt:



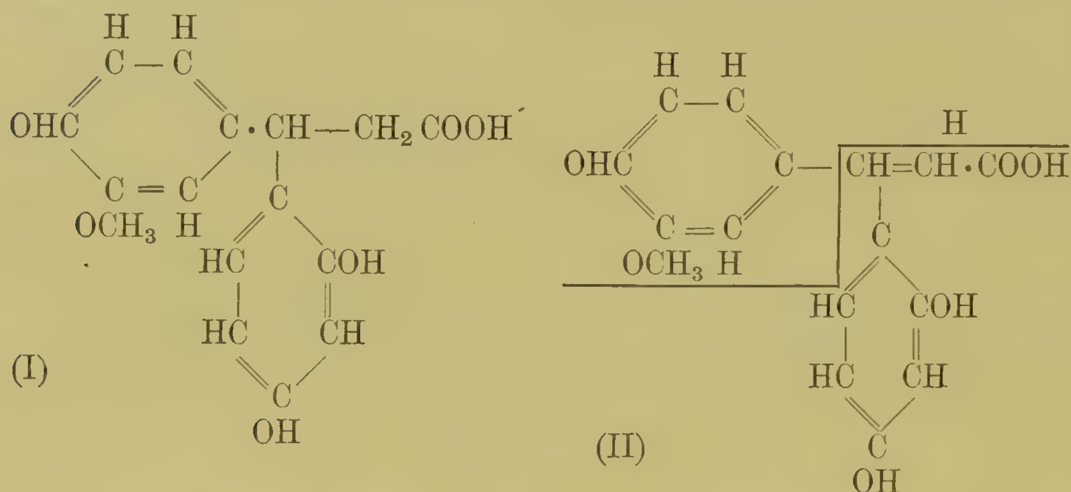
und dieses m-methoxy-p-oxy-β-phenylumbelliferon zerfällt unter Aufnahme von 2H in Guajacol und Umbelliferon nach der Gleichung:



Man kann sich aber auch den Verlauf der Reaktion folgendermaßen denken[1]):



kondensieren sich zu einem Diphenylpropionsäurederivate (I), welches dann in Umbellsäure und Guajacol zerfällt (II)



Man ersieht aus dem Obigen, daß man aus Ferulasäure zum Umbelliferon mittelst Resorcin gelangen kann. Da nun Resorcin sich in der Asa foetida nicht frei nachweisen läßt, versuchten wir durch einige Versuche zu ermitteln, welcher Körper die Resorcinwirkung hervorbringt, resp. nachzuweisen, ob bei der Verseifung vielleicht Resorcin abgespalten wird.

Das Resorcin war, wenn gebildet, in der Verseifungsflüssigkeit zu suchen, zu welchem Zwecke wir die H_2SO_4, die wir zur Hydrolyse verwendeten, mit Wasser stark verdünnten, um das Umbelliferon möglichst auszuscheiden, worauf mit Äther ausgeschüttelt wurde. Den Äther destillierten wir ab und nahmen den Rückstand mit Wasser auf. Nach dem Verdunsten blieb eine kleine Menge eines kristallinischen Rückstandes zurück. Die Menge war jedoch so gering, daß

[1]) Vgl. Liebermann und Hartmann, Kondensation von Allozimtsäure mit Phenolen, Ber. d. d. chem. Ges. 24, S. 2582 und Kondensation der Zimt- und Allozimtsäure ebenda 25, S. 957.

wir nur eine Reaktion auf Resorcin ausführen konnten. Den Rückstand erhitzten wir mit Phtalsäureanhydrid und versetzten mit verdünnter Kalilauge, worin es sich zu einer gelben Flüssigkeit mit intensiv grüner Fluoreszenz löste, welche Lösung das Spektrum des Fluoreszeïns ergab: Die sehr verdünnte Lösung zeigte ein Absorptionsband zwischen $\lambda = 0.500\,\mu$ und $\lambda = 0.475\,\mu$. Erhöht man die Schichtendicke, so verbreitert sich dieses Band etwas gegen blau und wird dunkler, es reicht dann, ziemlich scharf begrenzt, von $\lambda = 0.502\,\mu$ bis $\lambda = 0.470\,\mu$. Gleichzeitig tritt eine Abschwächung der Lichtdurchlässigkeit im Blau und Violett ein. Bei noch größerer Schichtendicke geht das Band ganz in die Endabsorption des Blau und Violett über und reicht im Grün bis $\lambda = 0.510\,\mu$.

Dieses Band bei F ist für die Eosine charakteristisch. Es war somit erwiesen, daß sich bei der Verseifung des Asaharzes mit Schwefelsäure Resorcin bildet. Leider war es nicht möglich, im Destillate der Harzhydrolyse Guajacol nachzuweisen. Ob nun dasselbe überhaupt sich nicht bildet oder mit dem, bei dieser Verseifung mit übergehenden, schwer flüchtigen Ölanteil oder mit anderen Harzprodukten sich umsetzt, war nicht zu entscheiden.

Erhitzt man Ferulasäure, Resorcin und H_2SO_4 längere Zeit stärker oder nimmt an Stelle der 55—60 % Säure 70 %, so nimmt die Schwefelsäure eine blaurote bis dunkelbraunrote Färbung an. Oben schwimmt eine schwarze Schmiere. Beim Abkühlen trübt sich die Flüssigkeit und scheidet einige Umbelliferonkriställchen aus. Daneben ist aber noch ein Körper vorhanden; denn die Flüssigkeit gibt in NH_3-haltiges Wasser gegossen eine Lösung, die nicht eine blaue, sondern eine grüne Fluoreszenz zeigt. Diese Lösung ist in der Durchsicht gelb. Einen Teil der Flüssigkeit stumpften wir mit Na_2CO_3 ab, wobei die rötlichbraune Färbung in eine granatrote überging.

Einen Teil der ursprünglichen Lösung versetzten wir mit viel Wasser. Sie trübte sich und schied nach einigen Tagen einen Niederschlag ab, der getrocknet rötlichgelb war, in Alkohol gelöst grün fluoreszierte und sich in H_2SO_4 mit gelber Farbe und stark grüner Fluoreszenz löste. Diese Schwefelsäurelösung zeigte kein Band. Hieraus, sowie aus dem Nichtgelingen der Eosinreaktion ergibt sich, daß der gebildete Körper kein Fluoreszeïn ist.

Eine weitere Probe der ursprünglichen Flüssigkeit schüttelten wir nochmals mit Äther aus und versetzten mit Ammoniak. Sowohl der Ammoniak als auch der Ätherrückstand färbten sich blau, welche Färbung nach einiger Zeit grün wurde. Der blaue Rückstand löste

24*

sich in Wasser mit tief dunkelblauer Farbe und gab folgendes Spektrum: Verdünnte Lösungen zeigten ein Doppelband zwischen $\lambda = 0.570$ und $0.665\ \mu$ mit einer helleren trennenden Partie zwischen $\lambda = 0.610$ und $0.630\ \mu$, die bei steigender Schichtendicke verschwindet. Ein breites Absorptionsband liegt dann zwischen $\lambda = 0.560$ und $0.680\ \mu$ mit einem Absorptionsmaximum um 0.650. Bei dieser Verdünnung tritt auch ein Band um $\lambda = 0.500\ \mu$ auf, das bei steigender Schichtendicke mit dem erstgenannten Bande verschmilzt. Dicke Schichten lassen Rot und Blau (etwa bei F) durch.[1])

Behandelt man Umbelliferon mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, so zeigt sich nach einiger Zeit eine braunrote Färbung und die Fluoreszenz geht von blau in grün über.

Aus vorstehenden Versuchen geht jedenfalls hervor, daß die bei der Asa foetida unter gewissen Umständen beobachtete Entstehung von Umbelliferon auf eine Umsetzung der Ferulasäure durch Resorcin zurückgeführt werden kann, also ganz andere Gründe besitzt wie das Auftreten von Umbelliferon unter den Produkten der trockenen Destillation von Galbanum und Sagapen.

Immerhin bleiben noch manche Fragen zu lösen. So z. B. ist noch zu untersuchen, durch welchen Körper die eigentümliche Farbenveränderung hervorgerufen wird, die die Asa foetida an Luft und Licht erleidet u. a. m.

Als sichergestellt dürfte betrachtet werden, daß die Protocatechusäure, die Hlasiwetz bei der Kalischmelze der Asa foetida erhielt, der Ferulasäure entstammt, denn diese zerfällt bei dieser Operation in Protocatechusäure und Essigsäure, wie bereits Hlasiwetz feststellte.

Die prozentische Zusammensetzung der Hingraasa ist:

In Äther lösliches Harz (Ferulasäureester des Asaresinotannols)	61.40
„ Äther unlösliches Harz (Asaresinotannol)	0.60
„ Gummi	25.10
„ Äther. Öl	6.70
„ Vanillin	0.06
„ freie Ferulasäure	1.28
„ Wasser	2.36
„ Verunreinigungen	2.50

[1]) Dieser Farbstoff steht vielleicht in Beziehungen zum Opiaurin, das Liebermann bei der Kondensation von o-Aldehydobenzoësäure (Opiansäure) mit Phenolen erhielt.

b) Asa foetida aus Bombay.[1])

Die Angaben Hirschsohns,[2]) der die Asa foetida in zwei Gruppen teilt und zwar in solche, die bei der trockenen Destillation Umbelliferon liefern und mit alkoholischer Bleiacetatlösung einen Niederschlag geben, und in solche, die diese Reaktionen nicht geben, veranlaßten uns, einige andere Asa foetida-Sorten einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Bemerkt muß noch werden, daß Hirschsohn anführt, die aus Bombay ausgeführten Sorten wären diejenigen, die die zweite Reaktion nicht geben.

Zur Untersuchung gelangte:

I. Asa foetida in lacrymis, von Gehe & Co., Dresden, nach Angaben obiger Firma aus Bombay, stellt abgeplattete Stücke oder Tränen dar, von bräunlich-gelber Farbe, einem nicht sehr durchdringenden, sondern schwach an Benzoë erinnernden Geruch. Sie läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Messer schneiden, erhärtet in der Kälte und läßt sich pulvern. Der Bruch ist opalartig, weiß, mit einem schwachen Schimmer ins bläuliche, wird nach einiger Zeit schwach violett oder rosenrot und nimmt mit der Zeit eine bräunlichgelbe Farbe an der Oberfläche an. Einzelne Stücke waren darunter von lichterer Farbe und weicher Konsistenz, der Geruch mehr knoblauchartig, die Farbe der Schnittfläche veränderte sich nicht. Diese Stücke suchten wir aus und behandelten sie separat, da durch die Farbenänderung an der Luft die Bombaysorten ebenfalls als nicht umbelliferonhaltig sich erweisen sollten. Wir lösten einen Teil in H_2SO_4, den anderen in Alkohol, beide gaben analoge Reaktionen, wie die sich an der Luft färbenden Stücke. Einige Tropfen in NH_3-haltiges Wasser gegossen, erzeugten blaue Fluoreszenz, während die Alkohollösung von einer Bleiacetatlösung gelbgrünlich gefällt wurde, welche Fällung beim Zerlegen mit H_2SO_4 Ferulasäure ergab. Mit Wasser verrieben gibt Asa foetida in lacrymis eine beinahe weiße Emulsion. KOH färbt die Asa schön zitronengelb, nach kurzer Zeit orange und schließlich grün. Ammoniak bewirkt gelbliche, bald verschwindende Färbung. In CO_2-haltiges Wasser gebracht, zerteilt sich die Asa zu einem feinen Präzipitat, das erwärmt nach dem Erkalten eine rosenrote Färbung annimmt, die auf Zusatz von HCl spangrün wird. Salpetersäure erzeugt an der Asa eine gelbbraune Färbung. Salzsäure

[1]) Vgl. die oben erwähnte Dissertation Polášeks.

[2]) Arch. d. Pharm. 1878.

färbt die äußeren Schichten bräunlichgelb mit einem grünlichblauen Schimmer, die frische Bruchfläche verändert durch HCl die Farbe nicht. Schwefelsäure löst die Asa zu einer rötlichbraunen Flüssigkeit. Betupft man Asa mit H_2SO_4 und wäscht die Säure ab, so bleibt eine veilchenblaue Färbung, die in eine rosenrote übergeht, um später auch ganz zu verschwinden.

II. Asa foetida amygdaloides, ebenfalls aus Bombay stammend, bildet harte, zusammengeballte Stücke von verschiedener Größe, in deren Grundsubstanz, die aus unreiner Asa besteht, kleinere oder größere mandelförmige Stücke des Gummiharzes eingebettet sind. Sie ist mit Gewebestücken, Gips, Sand usw. verunreinigt. Die Bruchfläche dieser Sorte färbt sich ebenso wie diejenige der Asa in lacrymis. Auch das Verhalten gegen Reagentien stimmt mit der vorigen Sorte überein. Der Harzgehalt variiert zwischen 43—52%.

Zum Vergleich wurde dann eine Asa aus einem persischen Hafen herangezogen.

III. Asa foetida in lacrymis, von L. Duvernoy, Stuttgart. Provenienz: Lar in Persien. Dem Aussehen nach der Asa Nr. I gleich. Auch die Reaktionen stimmten bis auf die folgenden überein. Salpetersäure löst dunkelgelb; damit benetzt, zeigt sie die von Flückiger bemerkte, malachitgrüne Färbung jedoch nur stellenweise, sonst ist die Farbe braungelb. Salzsäure nimmt eine schwach rosa Färbung an; die frische Bruchfläche färbt sich gar nicht, während die alten Flächen schwach grünlichblau anlaufen. Durch Ammoniak und Kalilauge werden die frischen Bruchflächen sofort zitronengelb gefärbt, bei Einwirkung von Ammoniak wird die Färbung nach kurzer Zeit lichtgelb, um nachträglich malachitgrün zu werden, während sie durch Kalilauge braungelb wird.

Wir sehen also, daß diese drei Sorten, sowohl die aus Bombay stammenden, als auch die persische Ware Umbelliferon und Ferulasäure liefern. Ihr Verhalten gegen Reagentien stimmt bis auf einige kleine Abweichungen überein und ist das gleiche wie das der üblichen Handelsware.

c) Kandaharee Hing.

Die folgenden beiden Sorten entstammen Flückigers Sammlung, der die Muster wohl beide von Dymock empfing.

Hing Kandaharee (von Dymock, Bombay, stammend) kommt aus der Provinz Laristan unter dem Namen „Anguzeh i Lari“ oder

aus Afghanistan sowohl über den Bolanpaß als auch auf dem Indus nach Bombay. Diese Sorte stellte rötlich- und schwach gelblichbraune, reine, durchscheinende Stücke dar, ohne Wurzel- und Stengelreste. Der Geruch war scharf durchdringend und an Asa erinnernd, gewürzhaft, schwach senfölartig. Der Bruch entspricht der Farbe der Oberfläche, ist trübe glasig; bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Asa spröde und läßt sich zu einem gelben Pulver verreiben. Befeuchtet man ein Stück mit Schwefelsäure, so entsteht nur eine schwach dunklere Färbung, wäscht man die H_2SO_4 ab, so kommt die ursprüngliche Farbe wieder zum Vorschein. Diese Asa löst sich viel schwieriger in konz. H_2SO_4 als die europäischen Sorten und ist die Farbe nicht rötlichbraun, sondern bräunlichgelb. In NH_3-haltiges Wasser gegossen, erteilt die Schwefelsäurelösung demselben keine Fluoreszenz. Salpetersäure löst das Harz unter Brausen und Gelbfärbung auf. Salzsäure färbt sich deutlich rosa. In Alkohol löst sich die Hing leicht mit trübe gelber Färbung und erzeugt filtriert und mit alkoholischer Bleiacetatlösung vermischt, keine Fällung. Diese Asa ist demnach frei von Umbelliferon und Ferulasäure.

Hing Kandaharee ohne Quellenangabe (wohl auch von Dymock) bestand aus viel dunkleren rötlichbraunen Stücken mit gewürzhaftem und nicht an Asa foetida erinnerndem Geruch. Das Verhalten gegen Reagentien war der vorigen Hing ähnlich. Nur Salzsäure färbte viel schwächer rosa und in Alkohol löste sich die Asa zu einer rötlichgelben, ziemlich klaren Flüssigkeit auf. Alkoholische Bleiacetatlösung fällte daraus einen rötlichgelben Niederschlag. Die Menge desselben war jedoch so gering, daß wir denselben nicht weiter untersuchen konnten. Da sich aber auch die kleinsten Spuren Ferulasäure durch die Umbelliferonreaktion nachweisen lassen, kochten wir das erhaltene Harz, nicht ganz einen Gramm (die ganze, zur Verfügung stehende Menge), mit H_2SO_4, verdünnten mit Wasser und machten mit Ammoniak alkalisch, doch war eine blaue Fluoreszenz nicht wahrnehmbar. Auch diese Asa ist also frei von Umbelliferon und Ferulasäure.

d) Abushaharee Hing.

Nach Dymock kommt diese Asa (die wohl von Ferula alliacea stammt) aus Choressan unweit Yezd, sowie aus der Provinz Kerman und wird in den persischen Häfen Abushir (Bender Buschehr oder Buschir) und Bender Abassi verschifft. Es sind Wurzelschnitte und Wurzelstücke, die mit einer Lage dieses Harzes umhüllt sind. Reine

Tränen fanden sich darin nicht vor. Der Geruch ist auch nicht derjenige der europäischen Sorten, sondern eigentümlich stark, etwas an Phellandrium erinnernd. Der Bruch ist glasig durchsichtig. Schwefelsäure nimmt sie nur schwer auf, ebenso Salpetersäure, letztere färbt sich damit schwach gelb. In Alkohol löst sich diese Asa mit grünlichgelber Farbe klar auf.

Die Untersuchung bei dieser letzten Sorte auf Umbelliferon und Ferulasäure ergab auch hier ein negatives Resultat.

Die Hing-Sorten enthalten also, soweit das geringe Material es festzustellen gestattete, weder Ferulasäure, noch Umbelliferon und sind die äußeren Merkmale und das Verhalten gegen Lösungsmittel ziemlich abweichend, weshalb wir annehmen können, daß die Hing-Asasorten wahrscheinlich ganz anderen Arten der Peucedaneen-Gattung Ferula angehören, als die Hingra-Sorten. Ob Ferula alliacea Boissier, die allein Hing-Asa liefernde Art ist, konnte selbst Hanbury[1]) nicht bestimmen.

Die Behauptung Hirschsohns wäre also dahin richtig zu stellen, daß nur die Hingsorten kein Umbelliferon und keine Ferulasäure enthalten oder liefern, während andere Sorten, ob sie nun über Bombay oder einen persischen Hafen kommen, sich gleich den gewöhnlichen Asasorten des europäischen Marktes verhalten.

Umbaopopanax.

(Umbelliferen-Opopanax.)

Opopanax (in Indien Juwashur genannt) ist, wie die anatomische Untersuchung der beigemengten Pflanzenteile zeigt, das Gummiharz einer Ferulacee, vielleicht von Opopanax Chironium Koch, einer Pflanze, die in Südeuropa, Kleinasien und Nordpersien vorkommt.

Die langen schizogenen Sekretbehälter liegen in der Rinde der Stengel an der Innenseite von Bastbündeln, sonst in den Siebteilen der Gefäßbündel.[2])

Über die Gewinnung ist nichts bekannt.

Das Umbelliferen-Opopanax ist fast aus dem Handel verschwunden. Es wird ersetzt durch ein ganz anderes Produkt, das, obwohl es auch

[1]) Dymock Materia medica. 317.

[2]) Untersucht wurde Opopanax orientalis, vgl. Tschirch, Arch. d. Ph. 1886. S. 842.

den Namen Opopanax trägt, doch nicht mehr als diesen Namen mit jenem gemein hat. Dies Produkt ist weiter unten unter dem Namen Burseraceen-Opopanax beschrieben (s. Burseraceenharze). Da es mir gelang, durch Prof. Greenish etwas persisches Umbelliferen-opopanax von Christy in London zu erhalten, habe ich dasselbe mit Herrn Knitl untersucht.[1])

Die älteren Opopanaxanalysen von Baer (1788), Pelletier (1811), Johnston (1840), Przeciszewsky (1861), Vigier (1869), Hirschsohn (1875) beziehen sich alle offenbar auf dies Opopanax, aus dem Sommer bei der trockenen Destillation Kristalle bekam, die er für Umbelliferon hielt und das Hlasiwetz und Barth bei der Kalischmelze Protokatechusäure lieferte.

Da die Untersuchung ganz in der gleichen Weise durchgeführt wurde wie die vorhergehenden, kann ich mich kurz fassen. Durch Lösen der stark und nicht unangenehm nach Liebstöckel riechenden Droge in Alkohol wurde der Gummi abgetrennt, durch Ausschütteln der alkoholischen Harzlösung mit Petroläther das Öl ausgezogen. Dasselbe ist in Äther nicht vollständig löslich. Es bleibt eine kleine Menge (1.9 %) eines Resinotannols übrig, das Oporesinotannol benannt wurde. Beim Auskochen des Reinharzes mit Wasser geht ein Bitterstoff in Lösung.

Die ätherische Harzlösung gibt an Sulfitlauge eine kleine Menge (ca. 0.003 %) Vanillin ab, das durch Schmelzpunkt und Reaktionen identifiziert wurde. Schüttelt man alsdann mit 2—5 % Sodalösung aus, so tritt in diese eine Säure über. Die Lauge wird mit Schwefelsäure übersäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des letzteren liefert nach wiederholtem Umkristallisieren Ferulasäure, die durch Schmelzpunkt (169°) und alle Reaktionen, auch die Guajakol-Umbelliferonreaktion (siehe Asa foetida), sowie die Elementaranalyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C = 61.48	61.86 %
H = 5.14	5.15 %

identifiziert wurde. Die Ausbeute betrug 0.216 %. Umbelliferon fehlt.

Der von dem Aldehyde und der freien Säure befreite Harzester wurde hydrolysiert. Er lieferte sowohl bei der Kalikarbonat- wie bei der Schwefelsäureverseifung, die beide Wochen in Anspruch nahmen, einerseits (sehr wenig) Ferulasäure, andererseits den bereits oben erwähnten Harzalkohol, das Oporesinotannol. Dasselbe bildet ein hellbraunes, nicht kristallisierendes Pulver, löslich in Alkohol, KOH,

[1]) Tschirch und Knitl, Ueber das Umbelliferen-Opopanax. Arch. d. Pharm. 1899, S. 256.

Eisessig, Aceton, kaum löslich in Äther, Ammoniak, Benzol, Toluol, unlöslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grünlich-schwarz. Bleiessig fällt hellbraun. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$
C = 69.83	69.90 %
H = 6.83	6.79 %

Das Benzoylderivat lieferte folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3 \cdot C_6H_5CO$
C = 73.54	73.55 %
H = 5.99	5.81 %

Man kann dem Oporesinotannol also die Formel $C_{12}H_{13}O_2OH$ geben. Es ist isomer mit dem Siaresinotannol. Die Kalischmelze des Oporesinotannols liefert neben Buttersäure in sehr geringer Ausbeute einen farblosen kristallisierenden Körper, der sublimiert. Konz. Salpetersäure bildet Pikrinsäure neben Oxalsäure.

Ob im Resin wirklich nur der Ferulasäureester des Oporesinotannols vorliegt, betrachte ich bei der geringen Ausbeute an Ferulasäure, die die Hydrolyse liefert, noch als zweifelhaft. Die Verhältnisse liegen hier jedenfalls etwas anders wie bei der Asa foetida, denn die trockene Destillation des Harzes liefert kein Umbelliferon, trotzdem das Harz Ferulasäure enthält. Die Kristalle, welche dabei sublimieren, sind nicht Umbelliferon, sondern ein neuer Körper, den man besser und reichlicher durch Ausschütteln des mit Petroläther abgetrennten ätherischen Öles mit Sulfitlauge isolieren kann und den wir Oponal genannt haben. Er bildet lange sublimierbare Nadeln, die bei 133—134° schmelzen, in heißem Wasser mit saurer Reaktion sich lösen, auch in Alkohol und Äther löslich sind. Er lieferte folgende Verbrennungszahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{10}O_7$
C = 66.57	66.30
H = 2.73	2.76

Man kann ihm also die Formel $C_{20}H_{10}O_7$ geben.

Anhang.

Die Blauöle.

Es lag nahe, Vergleichungen anzustellen zwischen dem hochsiedenden blauen Anteile des Galbanum-, Asa foetida- und Sagapen-

Öles und dem anderer Öle, wie der Kamillen, des Baldrian, Absynth usw. Die Untersuchung führte ich mit Herrn Hohenadel aus.[1]) Zu diesem Zweck stellte ich mir dar: Blauöl von Asa foetida durch trockene Destillation des Harzes, ferner solches von Valeriana officinalis und Inula Helenium durch Fraktionierung der Handelsöle. Zur Verfügung stand mir: Blaues Galbanumöl aus der Sammlung des Pharmac. Institutes Bern. (Das Öl war gewonnen durch trockene Destillation des Harzes und schon über 21 Jahre in zugeschmolzenem Glasrohr aufbewahrt.) Sodann blaues japanisches Baldrianöl, Blauöl von Artemisia Absynthium und Achillea Millefolium, die letzteren durch die Güte von Schimmel & Co. erhalten.

Daß diese blauen Öle in naher Beziehung zu einander stehen, ist schon ersichtlich aus den Temperaturen, bei denen sie überdestillieren.

Blauöl	von	Sagapen	zwischen	210°	und	270°	
„	„	Valerian. offic.	„	210°	„	265°	
„	„	Asa foetida	„	230°	„	280°	(300°)
„	„	Inula Helen.	„	210°	„	260°	
„	„	Galbanum	„	220°	„	300°	(Küchler)

Ganz besonders tritt die Verwandtschaft namentlich der rektifizierten Blauöle zu Tage bei der spektralanalytischen Untersuchung.

Da das auf kaltem Wege extrahierte Öl von Sagapen niemals die alsbald zu beschreibenden spektralanalytischen Reaktionen gibt, so unterliegt es keinem Zweifel, daß das blaue Öl ein pyrogenes Zersetzungsprodukt ist.

Sämtliche Beobachtungen wurden vorgenommen in direktem Sonnenlicht.

Das blaue Sagapenöl zeigt bei einer Schichtendicke von 7 mm ein schmales Band in Rot zwischen $\lambda = 0.645\,\mu$ und $\lambda = 0.660\,\mu$, ein etwas breiteres verwaschenes Band zwischen $\lambda = 0.538\,\mu$ und $\lambda = 0.610\,\mu$, ein mattes in seiner Lage nicht genau festzustellendes bei $\lambda = 0.550$ und $\lambda = 0.570\,\mu$. Rot, Blau und Violett werden durchgelassen.

Bei 12 mm Schichtendicke erscheint ein neues Band im Rot bei $\lambda = 0.720\,\mu$ — $\lambda = 0.740\,\mu$. Das erste oben erwähnte Band im Rot ist jetzt dunkel und scharf konturiert und liegt zwischen $\lambda = 0.645\,\mu$ und $\lambda = 0.665\,\mu$. Das Band im Gelb ist mit dem Band im Grüngelb verschmolzen und bildet nunmehr ein breites gegen Grün verwaschenes, um $\lambda = 0.600\,\mu$ am dunkelsten erscheinendes Band zwischen $\lambda = 0.615\,\mu$ und $\lambda = 0.550\,\mu$. Bei dieser Schichtendicke wird Rot, Grün, Blau und Violett noch durchgelassen; im durchfallenden Lichte tiefblau.

[1]) Arch. d. Pharm. 1895, S. 278.

Bei 19 mm Schichtendicke hebt sich das Band im Rot, welches nunmehr eine größere Breite bekommen hat, kräftiger hervor zwischen $\lambda = 0.720\ \mu$ und $\lambda = 0.750\ \mu$. Das zweite Band im Rot ist mit den Bändern im Gelb und Gelbgrün zu einem breiten Band verschmolzen, ist gegen grün verwaschen und liegt ungefähr zwischen $\lambda = 0.530\ \mu$ und $\lambda = 0.675\ \mu$. Rot, Grün, Blau, Violett werden noch durchgelassen; im durchfallenden Lichte tiefblau.

Bei 28 mm Schichtendicke sieht man außer dem Bande rechts neben Fraunhofer A nur ein breites Absorptionsband zwischen $\lambda = 0.690$ und ca. $\lambda = 0.510\ \mu$. Bei höheren Schichtendicken verschmilzt auch das Band im Rot zwischen $\lambda = 0.750\ \mu$ und $\lambda = 0.720\ \mu$ mit den übrigen Bändern. Bei direkter Sonne wird Ultrarot und etwas Blau durchgelassen etwa zwischen $\lambda = 0.440\ \mu$ und $\lambda = 0.470\ \mu$.

Japanisches Baldrianöl (von Schimmel u. Co.) ist lichtgraublau, im durchfallenden Lichte grauviolett; zeigt die gleichen Bänder an der gleichen Stelle wie Sagapenöl. Bei 55 mm Schichtendicke liegt Band 1 zwischen $\lambda = 0.720\ \mu$ und $\lambda = 0.740\ \mu$, Band 2 zwischen $\lambda = 0.645\ \mu$ und $\lambda = 0.665\ \mu$, Band 3 zwischen $\lambda = 0.585\ \mu$ und $\lambda = 0.613\ \mu$. Diese drei Bänder sind deutlich und scharf konturiert, Band 4 undeutlich begrenzt bei $\lambda = 0.550\ \mu$ und $\lambda = 0.570\ \mu$. — Bei 115 mm Schichtendicke wird nur Rot durchgelassen zwischen $\lambda = 0.670\ \mu$ und $\lambda = 0.780\ \mu$. Band 1 deutlich und scharf.

Wermutöl (von Schimmel u. Co.) zeigt braungraues Aussehen mit einem Stich ins Grüne; das Spektrum weniger deutlich: Bei 4 mm Schichtendicke zeigt sich Absorption des Violett und Blau bis gegen $\lambda = 0.500\ \mu$. Band 1 hebt sich nur undeutlich von der Endabsorption des Rot ab. Band 2 zwischen $\lambda = 0.650\ \mu$ und $\lambda = 0.665\ \mu$ sehr deutlich. Band 3 undeutlich begrenzt um $\lambda = 0.600\ \mu$.

Bei 8 mm Schichtendicke erscheint es im durchfallenden Lichte orange. Band 1 deutlich, Band 2 und 3 zu einem undeutlich begrenzten Bande zusammengeflossen. Die Endabsorption reicht bis $\lambda = 0.530\ \mu$. Band 4 nicht deutlich. Noch dickere Schichten lassen nur Ultrarot durch.

Oleum Millefolii (von Schimmel u. Co.) hat grüngelbe Farbe, erscheint im durchfallenden Lichte schön grün. Bei einer Schichtendicke von 20 mm hebt sich Band 1 von der Endabsorption kaum ab zwischen $\lambda = 0.710\ \mu$ und $\lambda = 0.740\ \mu$. Band 2 zwischen $\lambda = 0.645\ \mu$ bis $\lambda = 0.665\ \mu$. Band 3 liegt um $\lambda = 0.600\ \mu$, etwa zwischen $\lambda = 0.580\ \mu$ und $\lambda = 0.605\ \mu$. Blau und Violett werden bis $\lambda = 0.460\ \mu$ absorbiert.

Auch bei einer Schichtendicke von 30 mm, wobei das Öl im durchfallenden Lichte gelbgrün erscheint, ist Band 4 noch nicht deutlich, oder doch nur als ein Schatten von Band 3 gegen das stärker gebrochene Spektrumsende hin sichtbar. Band 2 ist mit 3 verschmolzen, Band 1 relativ scharf konturiert. Die Endabsorption ist bis gegen $\lambda = 0.500\ \mu$ vorgerückt. Es werden nur grün und rot durchgelassen, bei noch höheren Schichten nurmehr rot.

Blauöl von Asa foetida, erhalten durch trockene Destillation des Harzes und Fraktionierung des Destillationsproduktes. Zur Untersuchung wurden verwendet die zwischen 200° und 220° übergegangenen Anteile. — Bei einer Schichtendicke von 6 mm zeigt das tiefblau gefärbte Öl Band 1 von $\lambda = 0.720\ \mu$ bis $\lambda = 0.750\ \mu$ deutlich und dunkel, Band 2 von $\lambda = 0.650\ \mu$ bis $\lambda = 0.675\ \mu$, gegen gelb verwaschen; Band 3 von $\lambda = 0.620\ \mu$ bis $\lambda = 0.580\ \mu$; Band 4 undeutlich und verwaschen, mit Band 3 verschmolzen und als ein Schatten erscheinend etwa bei $\lambda = 0.560\ \mu$, verschmilzt später vollständig mit 3. Bei dieser Schichtendicke wird violett noch durchgelassen. Bei höherer Schichtendicke verschmilzt zunächst Band 3 mit 4 und dann auch Band 2 mit 3 und 4.

Blaues Galbanumöl. Schichtendicke 4 mm, Farbe tiefblau. Band 1 von $\lambda = 0.720\ \mu$ bis $\lambda = 0.740\ \mu$; Band 2 von $\lambda = 0.645\ \mu$ bis $\lambda = 0.665\ \mu$; Band 3 undeutlich und verwaschen, bereits mit Band 4 zu einem breiten Band verschmolzen ungefähr zwischen $\lambda = 0.545\ \mu$ und $\lambda = 0.620\ \mu$. Immerhin ist das Band um $\lambda = 0.600\ \mu$ entschieden dunkler. Dicke Schichten (von 8 mm) lassen nur Ultrarot über λ 0.750 μ und Blau zwischen $\lambda = 0.440\ \mu$ und $\lambda = 0.470\ \mu$ durch, doch hebt sich Band 1 noch gut von dem übrigen ab.

Grüngelbes Öl von Inula Helenium. Fraktion von 210° bis 260°. Das Öl fluoresziert deutlich blau. Bei einer Schichtendicke von 32 mm erscheint das Öl im durchfallenden Lichte orange, absorbiert blau und violett bis $\lambda = 0.490\ \mu$, zeigt ein undeutliches, mattes, an den Rändern verwaschenes Band zwischen $\lambda = 0.610$ und $\lambda = 0.550\ \mu$, welches dem Bande 3 und 4 entsprechen würde. Von Band 1 und 2 ist nichts zu sehen.

Blaugrünes Öl von Valeriana officinalis. Fraktion zwischen 210° und 265°. Schichtendicke 20 mm. — Band 1 hebt sich von der Endabsorption noch nicht deutlich ab, doch ist es zwischen $\lambda = 0.720\ \mu$ und $\lambda = 0.750\ \mu$ zu sehen; Band 2 ist dunkel, hebt sich gut ab zwischen $\lambda = 0.650\ \mu$ und $\lambda = 0.670\ \mu$; Band 3 ist gut differenziert aber matt zwischen $\lambda = 0.590\ \mu$ und $\lambda = 0.610\ \mu$. Band 4 zwischen

$\lambda = 0.555\ \mu$ und $\lambda = 575\ \mu$ sehr matt, undeutlich begrenzt. Violett wird absorbiert. Bei einer Schichtendicke von 27 mm reicht die Endabsorption des Blau bis $\lambda = 0.455\ \mu$; Band 3 ist mit Band 4 verschmolzen. Band 1 und 2 treten deutlich und kräftig hervor.

Zusammenstellung:

Blaues Öl von	Schichtendicke	Absorptionsbänder
Sagapen	12 mm	1 $\lambda = 0.720\ \mu$ — $\lambda = 0.740\ \mu$ 2 $\lambda = 0.645\ \mu$ — $\lambda = 0.665\ \mu$ 2 $\lambda = 0.615\ \mu$ — $\lambda = 0.550\ \mu$
Japan. Baldrianöl	55 mm	1 $\lambda = 0.720\ \mu$ — $\lambda = 0.740\ \mu$ 2 $\lambda = 0.645\ \mu$ — $\lambda = 0.665\ \mu$ 3 $\lambda = 0.585\ \mu$ — $\lambda = 0.613\ \mu$ 4 $\lambda = 0.550\ \mu$ — $\lambda = 0.570\ \mu$
Ol. Millefolii	20 mm	1 $\lambda = 0.710\ \mu$ — $\lambda = 0.740\ \mu$ 2 $\lambda = 0.645\ \mu$ — $\lambda = 0.665\ \mu$ 3 $\lambda = 0.580\ \mu$ — $\lambda = 0.605\ \mu$ 4 undeutlich.
Asa foetida	6 mm	1 $\lambda = 0.720\ \mu$ — $\lambda = 0.750\ \mu$ 2 $\lambda = 0.650\ \mu$ — $\lambda = 0.675\ \mu$ 3 $\lambda = 0.620\ \mu$ — $\lambda = 0.580\ \mu$ 4 undeutlich.
Galbanum	4 mm	1 $\lambda = 0.720\ \mu$ — $\lambda = 0.740\ \mu$ 2 $\lambda = 0.645\ \mu$ — $\lambda = 0.665\ \mu$ 3 } verwaschen $\lambda = 0.545\ \mu$ 4 } $\lambda = 0.620\ \mu$
Valeriana officinalis	20 mm	1 $\lambda = 0.720\ \mu$ — $\lambda = 0.750\ \mu$ 2 $\lambda = 0.650\ \mu$ — $\lambda = 0.670\ \mu$ 3 $\lambda = 0.590\ \mu$ — $\lambda = 0.610\ \mu$ 4 $\lambda = 0.555\ \mu$ — $\lambda = 0.575$ matt.
Ol. Absinthii	4 mm	1 undeutlich 2 $\lambda = 0.650\ \mu$ — $\lambda = 0.665\ \mu$ 3 $\lambda = 0.600\ \mu$ (ca.) 4 verwaschen.

Blaugrünes Öl von Matricaria Chamomilla (unfraktioniert. Schimmel & Co.). Bei 4 mm Schichtendicke erscheint ein breites verwaschenes Band $\lambda = 0.550\ \mu$ und $\lambda = 0.700\ \mu$. Die Endabsorption ist bis $\lambda = 450\ \mu$ vorgerückt. Rot wird nur wenig durchgelassen;

das von der Flüssigkeit durchgelassene Licht ist blaugrün —, fast nur Blau und Grün werden durchgelassen. Das breite Band scheint aus mehreren zusammengeflossen zu sein. —

Es möge hier angefügt werden das Spektrum des gelben Sagapenöles, das mit Alkohol angeschüttelt und mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt war. Die Farbe ist rein violett. Einige Tropfen zeigten ein dunkles gut begrenztes Band zwischen $\lambda = 0.540\,\mu$ und $\lambda = 0.560\,\mu$, welches bei steigender Schichtendicke dunkler und breiter wird. Steigert man die Schichtendicke, so liegt dasselbe als ein breites schwarzes Band zwischen $\lambda = 0.538\,\mu$ und $\lambda = 0.562\,\mu$. Das Maximum der Absorption liegt bei $\lambda = 0.550\,\mu$. Daneben ist ein zweites mattes Band erschienen zwischen $\lambda = 0.590\,\mu$ und $\lambda = 0.610\,\mu$. Violett und Blau werden durchgelassen. Bei noch höherer Schichtendicke liegt das erstgenannte Band gegen Gelb gut abgegrenzt, gegen Grün verwaschen zwischen $\lambda = 0.568\,\mu$ und $\lambda = 0.530\,\mu$. Das zweite Band hat sich ein wenig verbreitert, es liegt zwischen $\lambda = 0.588\,\mu$ und $\lambda = 0.612\,\mu$. Bei noch höherer Schichtendicke verschmelzen die beiden Bänder zu einem, welches zwischen $\lambda = 0.612\,\mu$ und $\lambda = 0.500\,\mu$ liegt. Die Flüssigkeit erscheint hier im durchfallenden Licht fuchsinrot. Dicke Schichten lassen Blau, Blaugrün und Rot durch.

Über das blaue Chamillenöl berichtet J. Kachler[1]), beschreibt die Rektifikation desselben und vergleicht die hochsiedenden Anteile desselben mit denen des blauen Galbanumöles, das Mössmer[2]) untersuchte. Kachler findet eine große Ähnlickkeit bezüglich des Geruches, doch einen beträchtlichen Unterschied was ihre Zusammensetzung betrifft:

	Blaues Chamillenöl	Blaues Galbanumöl	
	281—289°	289—290° n. Mössmer	
Mittel	C = 79.25	83.74	Mittel
	H = 10.40	11.43	

Auch C. Wolff[3]) untersuchte das blaue Chamillenöl spektroskopisch. Seine Messungen ergaben für die alkoholische Lösung des Öles für die drei Absorptionsmaxima im prismatischem Spektrum: a 31 B, B 23 C — C 8 D, C 60 D — D.

K. Hock[4]) untersuchte ebenfalls verschiedene blaue Öle mit dem Spektralapparat und fand, daß alle die nämlichen Absorptionsbänder geben. Er folgert daraus, daß alle einen gemeinsamen blauen

[1]) Bericht der chem. Gesellsch. Bd. IV, 36, 1871.

[2]) Annalen der Chemie CXIX. 257.

[3]) Pharmac. Ztg. No. 82, 1878.

[4]) Archiv d. Pharmacie 1883, 17.

Farbstoff — Azulen — besitzen. Er glaubt ferner, daß dieser blaue Körper manchmal schon in der Pflanze vorgebildet ist, oder doch bei der Destillation mit Wasser erzeugt wird, während man ihn in anderen Fällen erst durch Zersetzung bei höherer Temperatur erhält. Hock weist dann noch darauf hin, daß der blaue Farbstoff an der Luft sehr unbeständig ist, da die Färbung bald in ein schmutziges Braun übergeht.

Durch unsere Untersuchung dürfte — abgesehen von einer genaueren spektralanalytischen Charakterisierung des Azulens — festgestellt sein, daß das letztere nicht in den Ölen vorgebildet ist, wohl aber ein sehr regelmäßig bei den verschiedensten Ölen auftretendes meist pyrogenes oder schon bei der Destillation mit Wasserdampf entstehendes Zersetzungsprodukt einer bisher unbekannten Muttersubstanz ist.

Bolaxgummi.

Der Bolaxgummi wird von den Indischen Umbelliferen Bolax aretioides Willd. (Azorella gummifera Poir. = A. caespitosa Cav.) und B. gummifera Spreng. gesammelt.

Anhang.

Araliaceenharze.

Gummi resina hederae.

Das Gummiharz tritt aus den Stämmen von Hedera Helix L. in Südeuropa und im Orient gelegentlich aus.

Es existiert nur eine ältere Analyse desselben von Pelletier, der fand: 23 % Harz, 7 % Gummi, 0.3 % Äpfelsäure(?).

B. Resenharze.

Unter diesem Namen mögen alle die Harze zusammengefaßt werden, die durch einen größeren Gehalt an Resen ausgezeichnet sind und dadurch ihren Charakter erhalten. Obwohl sich auch in den Coniferenharzen Resene finden, sind diese Harze doch viel mehr durch die in ihnen vorhandenen Harzsäuren charakterisiert. Anders z. B. die Burseraceenharze. Bei ihnen macht das Resen einen beträchtlichen

Anteil aus und gibt dem Sekrete den Charakter. Etwas ähnliches gilt von den Dipterocarpeenharzen.

Alle diese Harze enthalten auch Bitterstoff.[1]) Diese Bitterstoffe, die man nach ihrer Provenienz Opopanaxbitter, Myrrhenbitter, Weihrauchbitter, Elemibitter usw. nennen kann, sind noch wenig untersucht. Ich habe sie alle in Händen gehabt. Es ist mir aber bei keinem geglückt, ihn kristallinisch zu erhalten.

I. Burseraceenharze.

Zu dieser Gruppe sind die Harzprodukte zu rechnen, deren Stammpflanzen zu der Familie der Burseraceen gehören, also das Olibanum, das Burseraceenopopanax, die Myrrha, das Elemi, der Mekkabalsam u. a.

α) Gummiharze.

Die erste Gruppe umfaßt die Gummiharze der Burseraceen.

1. Bursaopopanax.
(Burseraceen-Opopanax.)

Dieses Harz wurde von mir in Gemeinschaft mit Herrn A. Baur[2]) untersucht. Die früheren Opopanaxanalysen dürften sich ausschließlich auf das wenig angenehm riechende Umbelliferen-Opopanax beziehen. Sie stimmen nicht auf das erst neuerdings aus Syrien zu Parfümeriezwecken in den Handel gebrachte, sehr aromatische Burseraceen-Opopanax. Ich habe deshalb die beiden so verschiedenen Produkte, die aus unbegreiflichen Gründen den gleichen Namen tragen, durch den vorgesetzten Namen der Pflanzenfamilie unterschieden. Das Burseraceen-Opopanax stammt, wie die mikroskopische Untersuchung der beigemengten Pflanzenreste lehrt, sicher von einer Balsamodendronart, vielleicht, wie Holmes meint, von B. Kafal (oder von Balsamodendron erythraeum (?)).

---

[1]) Der Name Myrrha leitet sich ja geradezu von dem arabischen mur = bitter ab.

[2]) Tschirch und Baur, Über das Burseraceen-Opopanax, Arch. d. Pharm. 1895, S. 209. Die Schreibweise Opopanax ist richtiger als Opoponax, da das Wort von ὀπός = Saft, πᾶν = alles und ἄκος = Heilmittel abzuleiten ist.

Das Burseraceen-Opopanax enthält kein Umbelliferon und bildet auch keines bei der trockenen Destillation. Es enthält keine verseifbaren Bestandteile.

Behufs Darstellung des Reinharzes wurde das Opopanax zunächst mittelst Petroläther vom ätherischen Öle befreit. Der Petroläther nahm aber auch ein Harz auf, das durch Abdestillieren des Petroläthers (schließlich mit Wasserdampf) erhalten werden konnte (1). Das Harz wurde dann mit Äther behandelt. Die ätherische Lösung wurde mit verd. Ammoniak geschüttelt (3), welches sich tiefbraun färbte, dann der Äther abgezogen und das Harz (2) durch Wasserdampf von dem noch anhängenden ätherischen Öle befreit. Mit letzterem ging gleichzeitig ein saurer Körper über. Der nach der Extraktion mit Äther resultierende Rückstand der Droge wurde mit Alkohol erschöpft, der Alkohol abgezogen und der Rückstand mit heißem Wasser gefällt, welches einen Bitterstoff aufnahm, während ein Harz (4) niederfiel.

Durch sukzessive Behandlung der Rohdroge mit Petroläther, Äther (und Ammoniak) und Alkohol waren wir somit zu 4 Harzen gekommen, die dann weiter untersucht wurden. Verseifbar war keiner dieser Anteile, weder mit Alkali noch mit Schwefelsäure, weder direkt, noch im Rohr.

Das nach Abziehen des Petroläthers (schließlich mit Wasserdampf) zurückbleibende, mit dem ätherischen Öle gleichzeitig ausgezogene Harz (1) wurde zunächst durch Versetzen der ätherischen Lösung mit Petroläther von einem Begleiter (β-Panaxresen, siehe unten) getrennt, dann durch Fällen der alkoholischen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser gereinigt. Da es sowohl in verdünnten wie in konzentrierten Alkalien sowohl in der Kälte wie beim Erwärmen unlöslich ist, trägt es den Charakter eines Resens. Es wurde α-Panaxresen genannt.

α-Panaxresen ist geruch- und geschmacklos, löst sich mit neutraler Reaktion in Alkohol, auch in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{32}H_{54}O_4$
C = 76.62	76.49 %
H = 10.87	10.76 %

Man kann ihm also die Formel $C_{32}H_{54}O_4$ geben.

Die ätherische, mit Ammoniak vollständig ausgeschüttelte Harzlösung enthielt nunmehr ein zweites Harz (2), das sich aus ätherischer

Lösung durch Petroläther fällen und so von den letzten Spuren des α-Resens und ätherischen Öles trennen ließ und das durch Fällen der alkoholischen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser gereinigt wurde. Die Substanz war ebenfalls in Alkalien unlöslich, also gleichfalls ein Resen. Es erhielt den Namen β-Panaxresen. Es ist löslich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. Es lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{32}H_{52}O_5$
C = 74.36	74.42 %
H = 10.00	10.08 %

Man kann ihm also die Formel $C_{32}H_{52}O_5$ geben. Es enthält weniger H und mehr O als das α-Resen.

In das Ammoniak geht bei der Ausschüttelung der gleiche Körper (3) über wie in den Alkohol bei der Extraktion der mit Äther erschöpften Droge (4). Beide wurden durch Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser gereinigt. Sie lieferten ungefähr die gleichen Analysenzahlen:

Gefunden für den mit Ammoniak ausgeschüttelten Körper (Mittel aus 2 Analysen)	Gefunden für den mit Alkohol extrahierten Körper (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{34}H_{50}O_8$
C = 70.03	69.72	69.62 %
H = 9.13	8.75	8.53 %

Der mit Ammoniak ausgeschüttelte Körper zeigt etwas höheren Gehalt an C und H.

Da die Reaktionen des Körpers die der Tannole sind, wurde er zu den Resinotannolen gestellt und Panaresinotannol genannt. Er gibt nämlich mit Kaliumpyrochromat eine gelbe Fällung, mit Eisenchlorid eine grünlich-schwarze Färbung, dann bräunliche Fällung, mit Bleiacetatat einen gelben Niederschlag. Das Panaresinotannol ist löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in heißem Äther, Benzol, Toluol, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Es läßt sich acetylieren und benzoylieren, aber die Produkte geben keine befriedigenden analytischen Resultate, sodaß zunächst nicht zu sagen ist, wieviele Hydroxyle im Molekül vorhanden sind. Der Körper bedarf noch eines näheren Studiums.

Wir haben dann auch den Destillationsrückstand untersucht, der bei der fabrikmäßigen Gewinnung des ätherischen Öles mittelst gespannten Dampfes erhalten wird. Wir verdanken denselben Schimmel & Co. in Leipzig. Dieser Rückstand wurde zunächst getrocknet und dann

mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug mit Ammoniak geschüttelt. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit Alkohol extrahiert.

Aus diesen Auszügen wurde in der oben beschriebenen, nur wenig im Einzelnen abgeänderten Weise zunächst α-Panaxresen isoliert, das sich als identisch mit dem aus der Droge gewonnenen (s. oben) erwies, wie die Verbrennung zeigte:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{32}H_{54}O_4$
C = 76.45	76.49 %
H = 10.60	10.76 %

Dies α-Panaxresen hatte die gleichen Eigenschaften wie das oben beschriebene.

Ferner wurde in der oben beschriebenen Weise auch das β-Panaxresen daraus erhalten. Auch dies war mit dem oben charakterisierten β-Panaxresen identisch und lieferte die gleichen Verbrennungszahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{32}H_{52}O_5$
C = 74.64	74.42 %
H = 10,23	10.08 %

Endlich wurde auch wieder Panaresinotannol erhalten. Auch dies zeigte die gleichen Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{34}H_{50}O_8$
C = 69.48	69.62 %
H = 8.64	8.53 %

Somit war erwiesen, daß diese drei Substanzen durch das Behandeln der Droge mit Wasserdampf nicht verändert werden.

Wohl aber ließ sich aus den Destillationsrückständen noch ein vierter Körper isolieren, der auf keine Weise aus der Droge selbst isoliert werden konnte, der auch beim Destillieren des isolierten α-Panaxresens, des β-Panaxresens und des Panaresinotannols mit gespanntem Dampfe aus diesen nicht abgespalten wird, der also weder in der Droge vorgebildet ist, noch aus einem der drei isolierten Harzsubstanzen entsteht. Die Muttersubstanz dieses Körpers, der Chironol genannt wurde, war nicht aufzufinden. Dasselbe wurde auf folgende Weise erhalten.

Der ätherische, mit Ammoniak geschüttelte Auszug hinterließ nach Abziehen des Äthers ein braunes Harz. Wurde dasselbe in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt, so schied sich eine gelbe Masse ab. Setzt man zu derselben Alkohol, so löst sich

eine harzartige Substanz auf und die vorher schmierige Substanz wird krümelig. Wäscht man die letztere dann mit Alkohol und kristallisiert wiederholt aus Äther um, dem etwas Alkohol zugesetzt wurde, so erhält man die Substanz in schönen farblosen neutralen Kristallen.

Das Chironol löst sich schon in der Kälte leicht in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther und Aceton, nur beim Erwärmen in Eisessig, Phenol, nicht in wässerigen Alkalien. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe, die Lösung zeigt grüne Fluoreszenz. Es kristallisiert in langen seidenglänzenden Nadeln oder Drusen und sublimiert in verfilzten Nadeln, Schmp. 176°. Eisenchlorid verändert die Lösung nicht. Es lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen	Berechnet für $C_{28}H_{48}O$
C = 84.04	84.00 %
H = 11.89	12.00 %

Zwei Molekulargewichtsbestimmungen mit Phenol ergaben die Zahlen 421 und 404. Die einfache Formel $C_{28}H_{48}O$ verlangt 400. Man kann also diese als den richtigen Ausdruck für den Körper annehmen. Somit wäre es als ein Homologes des Phytosterins (Cholesterins) zu betrachten. Es reagiert denn auch in mancher Hinsicht wie ein solches.

Mit Essigsäureanhydrid bei 170° 15 Stunden im Rohr erhitzt lieferte das Chironol ein aus Alkohol in Nadeln kristallisierendes, bei 196° schmelzendes Monoacetylderivat:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{28}H_{47}O \cdot CH_3CO$
C = 81.31	81.45 %
H = 11.53	11.31 %

Mit Benzoylchlorid ein in Blättchen kristallisierendes, bei 186° schmelzendes Monobenzoylderivat:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{28}H_{47}O \cdot C_6H_5CO$
C = 83.20	83.33 %
H = 10.57	10.32 %

Mit Kali bildet Chironol eine leicht zerfallende Kaliverbindung. Es nimmt leicht Brom auf.

Mit Zinkstaub in Eisessig am Rückflußkühler reduziert liefert es ein aus Ätheralkohol kristallinisch zu erhaltendes Reduktionsprodukt der Formel $C_{22}H_{40}O$, das bei 170° schmilzt und folgende Analysenzahlen liefert:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{40}O$
C = 82.53	82.50 %
H = 12.51	12.50 %

Oxydiert man Chironol in Eisessiglösung mit einer Lösung von Kalipermanganat in Eisessig in der Hitze, schüttelt dann mit Äther aus und fällt den Rückstand wiederholt aus Eisessig mit Wasser, so erhält man schließlich ein weißes Pulver, dessen Lösung in Alkohol Lakmus rötet. Der Körper mag Chironolsäure genannt werden. Die Chironolsäure ist leicht schon in kaltem Alkohol löslich, ferner in Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, sehr wenig in Petroläther. Bei 100° beginnt sie zusammenzusintern, bei 108° ist sie geschmolzen. Man kann ihr die Formel $C_{28}H_{48}O_4$ geben. Sie enthält also 3 O mehr als das Chironol ($C_{28}H_{48}O$).

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{28}H_{48}O_4$
C = 75.11	75.00 %
H = 10.59	10.71 %

Ich habe schon oben bemerkt, daß es uns nicht möglich war, die Muttersubstanz des Chironols aufzufinden und daß die Bestandteile des Harzes den Körper nicht abspalten. Da erscheint es denn bemerkenswert, daß wir aus dem ätherischen Opopanaxöle einen Körper isolieren konnten, der in seiner Formel einige Beziehungen zum Chironol erkennen läßt.

Ich hatte schon früher[1]) darauf hingewiesen, daß auch in den ätherischen Ölen esterartige Verbindungen vorkommen und die Untersuchungen besonders der Chemiker der Schimmelschen Fabrik haben uns denn auch mit einer großen Menge solcher Ester bekannt gemacht. So fand man z. B. im Arnikaöle: Isobuttersäure-Phlorolester, im Baldrianöl: Bornylformiat-acetat und -isovalerianat, im Bergamottöl: Linalylacetat, im Cassiaöle: Essigsäurezimtäther, im Römisch-Kamillenöl: Isobuttersäure - Isobutylester, Angelicasäure - Isobutylester, Tiglinsäureamylester u. a., im Tannennadelöl und Kiefernnadelöl: Bornylacetat, im Geraniumöl: Tiglinsäuregeranylester, im Heracleumöl: Buttersäureäthylester, Essigsäure- und Capronsäure-Octylester, im Irisöle: Myristicinsäure-Methylester, im Pastinaköl: Buttersäure-Octylester. Ich habe die Ölalkohole dieser Ölester als Oleole bezeichnet, ein Wort, das entsprechend dem Namen Resinol gebildet ist. Ich habe damals schon betont, daß die Darstellung der ätherischen Öle mittelst überhitzten Wasserdampf in vielen Fällen zu einer Verseifung dieser Ester führen muß und die saure Reaktion und das Vorkommen von Fettsäuren im Destillationswasser auf diese Verseifung zurückgeführt. Will man die natürliche Zusammensetzung eines Pflanzenöles kennen lernen, so

[1]) Pringsheims Jahrb. f. wissensch. Bot. 1893, S. 373.

muß man den Wasserdampf weglassen und das ätherische Öl kalt extrahieren.

Fraktioniert man nun das durch kalte Extraktion mit Petroläther erhaltene ätherische Opopanaxöl, so gehen zunächst Terpene über (bis 150°), dann folgt ein gelblicher Anteil. Diesen haben wir mit alkoholischer Kalilauge verseift, das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Lauge konnten flüssige Fettsäuren, aus dem Äther durch Fraktionierung ein zwischen 220 und 255° siedender Anteil von angenehmem Anisgeruch isoliert werden. Den gleichen Körper erhielten wir bei Verseifung mit wässeriger Lauge und Wasserdampf aus dem Destillat. Er wurde fraktioniert. Die Fraktionen bis 250° enthalten die riechenden Anteile, der Anteil 250—255° riecht wenig, ist farblos und wurde (nach dem Trocknen mit K_2CO_3) analysiert:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{96}O$
C = 85.70	85.71
H = 12.12	12.24

Vergleicht man die Formel $C_{56}H_{96}O$ mit der verdoppelten Formel des Chironols ($2 \times C_{28}H_{48}O = C_{56}H_{96}O_2$), so sieht man, daß letztere nur ein Sauerstoffatom mehr enthält.

Vielleicht steht also das Chironol zum ätherischen Öle in Beziehung.

2. Myrrha.

a) Heerabol-Myrrha.

Weder über die Zusammensetzung noch über die Provenienz der offizinellen Myrrhe ist etwas Zuverlässiges bekannt.

Obwohl die Pharmacopoeen sich sehr bestimmt über die Stammpflanze aussprechen, ist sie bis zum heutigen Tage unbekannt. Es werden genannt Balsamea Myrrha Engler (Danica, Fennica, Nederl. Ruß.) Balsamodendron Ehrenbergianum Berg (Italica, Portug.) B. Myrrha Nees (Brit., Graec., Helvet., Hispan., Japon., Rom.) Opobalsamum Kunth (Belg., Gall.) Commiphora Myrrha Engler (Austr. Norv. Suec. American.) Commiphora abyssinica und C. Schimperi (Germanic.)

Ich glaube, daß es verfrüht ist, irgend eine bestimmte Art anzugeben. Sicher ist nur, daß eine Commiphora-Art Nordostafrikas die Droge liefert.[1])

[1]) Vgl. Holmes, Pharm. Journ. 4 Ser. III, p. 507. Ferner: Notes on the trees yielding Myrrh, Pharm. Journ. 1896 p. 507, Myrrh and Bdellium, Pharm.

Wir dürfen als durch Schweinfurth festgestellt betrachten, daß die in Südarabien gesammelte Fadhli-Myrrha, die nach Aden gebracht wird (und zu der wohl auch die Hadramaut- und Yemen-Myrrha zu ziehen ist) von Commiphora-Arten (Commiphora Jacq. = Balsamea Gleditsch, Balsamodendron Kunth, Protium Wight et Arn., Hemprichia Ehrenb., Heudelotia A. Rich., Protionopsis Blume, Hitzeria Klotzsch., Balsamophloeos Berg) stammt. Er nennt in erster Linie Commiphora abyssinica (Berg) Engl. (Chaddasch bei den Somalis, Omafal in Arabien; in zweiter Linie Commiphora Schimperi (Berg) Engl. (Oanka bei den Somalis, Gataf in Yemen). Dyer leitet die Fadhli-Myrrha von C. simplicifolia Schweinf. ab. Nicht Myrrha liefert nach Schweinfurth der geruchlose Strauch Hemprichia Myrrha (Nees) Schwf. (= Commiphora Myrrha (Nees) Engl. vielleicht auch = Balsamodendron Myrrha Nees), der sog. Ugjé oder Uggé. Dieser Strauch zeigt nach Schweinfurth niemals harzige Ausschwitzungen.

Die Myrrhe der Somaliländer wird von zwei Bäumen gesammelt, die die Eingeborenen „didthin“ und „habaghadi“ nennen (Hunter, Hildebrandt, Paulitzsche). Welche Arten das sind, wissen wir nicht genau. Die Pflanze „didthin“ ist als die Stammpflanze der echten Somali-Myrrhe zu betrachten, denn ihr Produkt nennen die Somalis mulmul oder mólmol, die Araber murr, die Inder Heerabol[1]) und das ist der Name der echten offizinellen Myrrha, die als Heerabol- oder männliche Myrrha von der Bisabol-Myrrha unterschieden wird. Die Pflanze „habaghadi“, die die Bisabol- oder weibliche Myrrha liefert (Habaghadi bei den Somalis, Bisabol oder Baisabol bei den Arabern), ist vielleicht Commiphora erythraea Engl. oder Balsamodendron erythraeum var. glabrescens Engl. Es ist also nunmehr durch die Reisenden sicher zu ermitteln, welche Pflanze von den Eingebornen „didthin“ genannt wird. Vielleicht ist es Commiphora Playfairii(?), denn als eine Myrrha liefernde Pflanze der Somalis ist sicher nur Commiphora Playfairii (Hook. fil) Engl. (= Balsamo-

Journ. 1898 Nov. und 1899 Jan. (mit Abbild.). Ehrenberg, Buchn. Rep. 1829. Bonastre, ebenda 1830, S. 293. Forskal, Flora aegypt. arab. Ruickoldt, Arch. d. Ph. 1845. Hildebrandt, Sitzber. Ges. Naturf. Fr. Berlin 1878, S. 196. Trimen, Pharm. Journ. IX. 1878/79. p. 893. Schweinfurth, Balsam und Myrrhe, Ber. d. pharmaz. Ges. 1893, S. 237. Dyer, Kew Bull. 1896. Stapf, Bot. Centralbl. 1896, 2 II, S. 112. Flückiger, Pharmakognosie.

[1]) Bol bedeutet im Hind. Beng. und Guz. Myrrha = bolá (Can.) Bálata-bola (Mar.), Vellaip-polam (Tam.), bálimtra-polam (Tel.). Pharmac. ind. I. p. 304 erwähnt das Wort Heerabol nicht. In Watts Dictionary ist Hirábói (Beng.), Hirábol (Guj. Cutsch) zu finden. Die afrikanische Myrrha wird auch Karam genannt.

dendron Playfairii Hook fil.) bekannt (Hildebrandt), eine Pflanze, die nach Schweinfurth identisch sein soll mit Commiphora Myrrha (Nees) Engl. var. Molmol Engl. Vielleicht ist es aber auch eine andere der von Hildebrandt in der Myrrhenregion beobachteten Commiphora-Arten (C. Hildebrandtii, C. serrulata usw.). Commiphora Schimperi



Figur 12.
Das Einsammeln der Myrrha nach einem alten Holzschnitt.

kommt ebenso wie C. abyssinica auch im nördlichen Abyssinien (Tigre) und im nördlichen Vorlande der Kolonie Erythraea, also in Nordost-Afrika vor (Schweinfurth). Daß beide ein der Myrrha ähnliches Harz ausschwitzen, ist sicher. Aber sie dürften mit einiger Sicherheit vorläufig nur als Stammpflanzen der arabischen Myrrha angenommen werden.

Nach den von Herrn und Frau Lort Phillips[1]) mitgebrachten Pflanzen wäre der Baum „didthin“: Balsamodendron Myrrha Nees, wie dies auch Bentley and Trimen[2]) auf Grund von Hildebrandts Material annehmen, und nicht Commiphora Myrrha Engl., auch nicht C. abyssinica und Schimperi. Auch Holmes vertritt diese Anschauung.[3]) Er hält entgegen der Ansicht Schweinfurths Balsamodendron Myrrha Nees (nicht = Commiphora Myrrha Engler) für die Stammpflanze, da Ehrenberg von diesem Baume Myrrha sammelte,[4]) Kapitän Hunter diesen Baum für das Molmol liefernde Didthin erklärte,[5]) die von Wykeham Perry (1878) als Didthin gesammelte, nach London gebrachte Pflanze bitter schmecke und nach Myrrha rieche und die von Philipps gesammelte, als Didthin bezeichnete Pflanze Blätter besitzt, die der Neesschen Zeichnung von Balsamodendron Myrrha entsprechen. Er meint, daß Commiphora Playfairii Hook. fil. Myrrha nicht liefern könne, da ihr Produkt der Hotaigummi[6]) sei und die von Playfair mitgebrachte Pflanze ein anderes Endocarp besitze als für die Pflanze der echten Myrrha angegeben werde.

Die Confusion kann nur durch Beibringung neuen Materiales gelöst werden. Auch Holmes bezeichnet das vorhandene Material als fragmentarisch.

Meines Erachtens hat z. Z. Commiphora Myrrha (Nees) Engl. var. Molmol Engl. die größte Wahrscheinlichkeit für sich, Stammpflanze der Myrrha zu sein. Aber etwas bestimmtes läßt sich nicht sagen und die Pharmacopoëen werden daher am besten nur von einer „Commiphoraart Nordostafrikas“ sprechen, bemerkt doch auch Holmes: „Myrrh and bdellium have been known from the earliest times as articles of Eastern commerce and are mentioned by the oldest historians, but our knownledge of their exact botanical source is, even at the present day, exceedingly imperfect.“

Engler[7]) stellt alle diese Pflanzen zu Commiphora Jacq. (= Balsamea Gleditsch, Balsamodendron Kunth, Protium Wight et Arn., nec Burm., Hemprichia Ehrenb., Haudelotia A. Rich., Protionopsis Blume Hitzeria Klotzsch, Balsamophloeos Berg).

---

[1]) Pharm. Journ. (4) VII, p. 295; XIII, p. 667; XI, p. 443.

[2]) Medicinal plants. Taf. 60.

[3]) The identity of the Myrrh tree. Pharmac. Journ. 1906 p. 254.

[4]) Nees, plant. officin. p. 182 tab. 357.

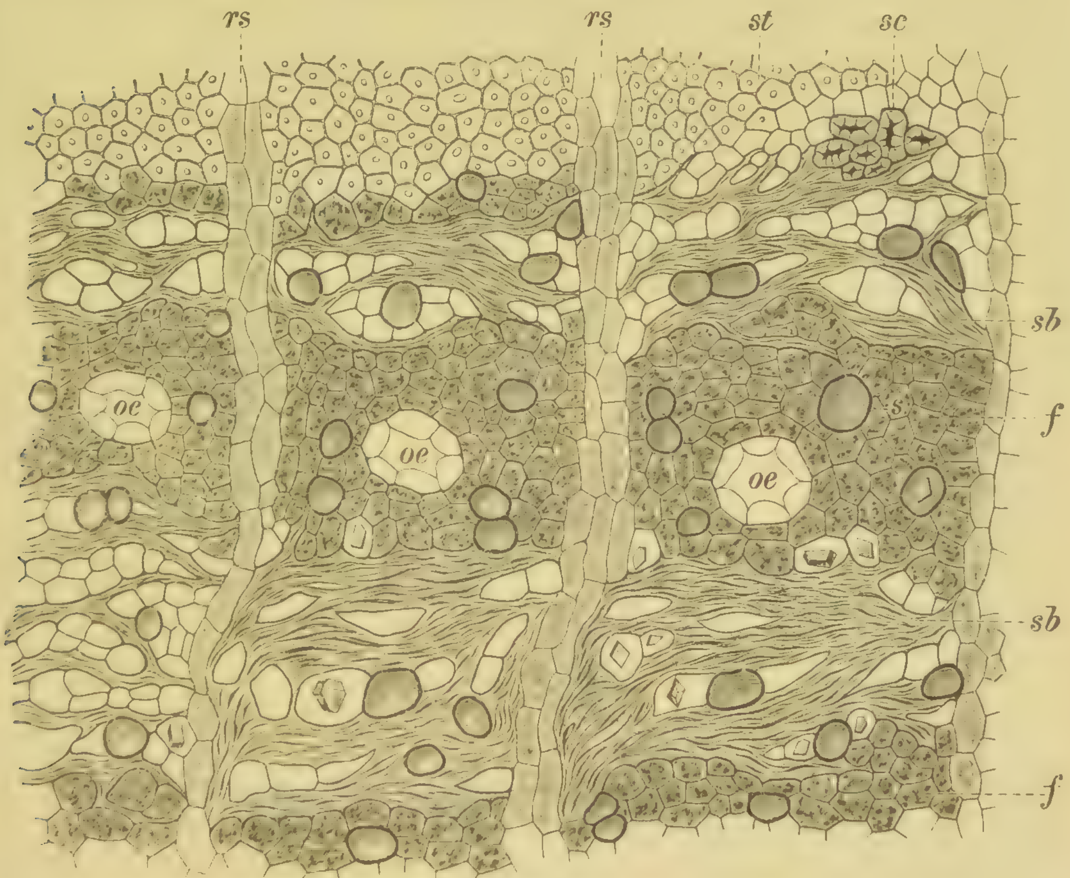
[5]) Hanbury and Flückiger Pharmacogr. p. 140.

[6]) Pharm. Journ. (1) 12. p. 227.

[7]) Pflanzenfamilien.

Er benutzt folgende Bezeichnungen:
Commiphora abyssinica (Berg) Engl.
C. Schimperi (Berg) Engl.
C. Myrrha (Nees) Engl.
C. Myrrha (Nees) Engl. var. molmol Engl.
C. Playfairii (Hook. fil.) Engl.
C. Opobalsamum (L) Engl.

Er hält, ebenso wie Schweinfurth, C. Myrrha (Nees) Engl. keinesfalls für die Stammpflanze der Myrrha.



Figur 13.

Aus der sekundären Rinde von Balsamea Myrrha. Querschnitt.
sb. Obliterierte Siebstränge, *oe.* schizogene Sekretbehälter, *f.* Sekretzellen, *rs.* Markstrahlen, *st.* Bastzellen, *sc.* Sclereïden.

Tschirch del.

Vielleicht lösen sich die Differenzen in der Weise, daß sich Balsamodendron Myrrha Nees (nicht = Commiphora Myrrha Engl.) als identisch mit Commiphora Myrrha (Nees) Engl. var. Molmol erweist, diese aber nicht mit C. Playfairii identisch ist.

Nach den Angaben von Flückiger, Konr. Keller, der 1891 die Somaliländer bereiste u. and. kommt die Heerabol-Myrrha aus den

parallel der Somaliküste streichenden Kalkgebirgen, ferner aber auch aus Ogadeen, d. h. weiter aus dem Innern, aus dem Gebiete der Flüsse Webi-Djuba und Webi-Gajane (5° n. B.) Sie wird nach Bender Gasem und Borah und von dort nach Aden gebracht. Es scheint, daß sie freiwillig austritt (Hildebrandt) und Einschnitte nicht gemacht werden. Wie ich gezeigt habe,[1]) enthält die sekundäre Rinde der Commiphoraarten kurze schizogene Sekretbehälter und braune Farbstoff- und Sekretzellen (Fig. 13).

Die Heerabolmyrrhe ist besonders in früherer Zeit oft untersucht worden, z. B. von Cartheuser, Boulduc, Geoffroy, Neumann, Spielmann, Hoffmann, Thielebein, Pfaff, Brandes, Jänike, Braconnot, Bonastre, Pelletier, Ruickholdt, Brückner, Flückiger (s. oben S. 80, 82, 87, 90, 91).

Bezüglich der Zusammensetzung kommen außer einer älteren Arbeit von Ruickhold vornehmlich die Arbeiten von Köhler und Frischmuth in Betracht.

Frischmuth[2]) erhielt beim Kochen des Myrrhen-Gummis mit HCl Lävulinsäure, durch Kochen mit HNO_3 Schleimsäure und Zuckersäure, die Destillation mit Salzsäure lieferte Furfurol, die Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure lieferte 41.67 % Zucker, der ein bei 170° schmelzendes Osazon ergab. Köhler[3]) erhielt ein aschefreies Gummi mit: C = 44.20 H = 5.91 $= C_6H_{10}O_5$, das hydrolysiert 3 Osazone lieferte vom Schmelzpunkt 188—190°, 203° und 158°. Er glaubte Galactosazon, Dextrosazon und Arabinosazon vor sich zu haben. Er erhielt 13.66 % Schleimsäure und 14.7 % Zuckersäure. Das Furfurol führte er in Furfuramid über. Er isolierte 2 amorphe Harzsäuren $A = C_{13}H_{16}O_8$ und $B = C_{26}H_{32}O_9$ und ein indifferentes Harz $C = C_{26}H_{34}O_5$. Er löste das Harz in Alkohol und fügte eine Lösung von alkoholischem Kali hinzu. Er erhielt nach einigen Stunden eine Fällung („Kalisalz der Harzsäure A"), in Lösung blieb Harz B und C. Wird diese Lösung eingedampft und dann mit Wasser behandelt, so geht Harz B. in Lösung, Harz C bleibt ungelöst. Er fand (im Mittel) für

Harz A	Harz B	Harz C
C = 51.97	67.58	73.24
H = 5.40	7.30	7.89

Die Kalischmelze des Harzes C lieferte (nicht näher charakterisierte) Protocatechusäure, Brenzcatechin und Buttersäure.

In der Fraktion II des Öles (Sdpkt. 254°) war ein sauerstoffhaltiger Körper $= C_{10}H_{14}O$ enthalten. (C = 79.92 H = 9.49.)

Bei der Kalischmelze erhielten Hlasiwetz und Barth[4]) eine geringe Menge von Protocatechusäure und Pyrocatechin.

Der von Flückiger[5]) als spröde, klare, braune, aschefreie Masse erhaltene Bitterstoff reduzierte alkalisches Kupfertartrat.

[1]) Angew. Anatomie S. 347.

[2]) Unters. über d. Gummi des etc. Myrrhenharzes. Diss. Dorpat 1892. Die ältere Literatur S. 88.

[3]) Beitr. z. chem. Kenntn. d. Myrrha. Arch. Ph. 1890, S. 291.

[4]) Chem. Jahresb. 1866 S. 630.

[5]) Pharmakognosie S. 41.

Myrrhenöl dreht links (—67° 54′ (Köhler) bis —90° (Gladstone) Ruickholdt fand es $= C_{10}H_{14}O$ zusammengesetzt, es enthält aber kein Carvon (Flückiger).

Ich habe die Heerabol-Myrrha mit Herrn Bergmann untersucht.[1])

Das Untersuchungsmaterial stammte von Gehe & Co. und war sog. Myrrha electa. Sie bildete rötlich-braune Stücke von wachsartigem Bruch. Es löste Alkohol 36 %, Äther 29 %, Chloroform 31 %, Petroläther 9 %, Methylalkohol 38 %, Wasser 60 %, Äthyl- und Methylalkohol 36 %, Toluol 30 %.

Das Untersuchungsmaterial gab folgende für Heerabol-Myrrha charakteristische Reaktionen:

Mit conc. H_2SO_4 benetzt, färbte sich die benetzte Stelle schmutzig violett, mit Chloralreagens[2]) ebenso, mit conc. HCl rotviolett, mit Trichloracetal-Chloralhydrat-Reagens prachtvoll violett. 20 Tropfen des alkoholischen Auszuges (1 = 5) mit 6 Tropfen conc. HNO_3 versetzt, zeigten Violettfärbung. Wird etwas des alkohol. Auszuges in einer Porzellanschale verdampft, so wird der Rückstand mit HNO_3 rotviolett (Bonastresche Reaktion). Der alkoholische Auszug wird durch alkohol. Bleiacetatlösung erst nach einigen Monaten gefällt.

Wird der ätherische Auszug (1 = 5) mit conc. HCl geschüttelt, so färbt sich die HCl schmutzig rotbraun und der Äther schmutzig violett. Überschichtet man conc. HCl mit dem äther. Auszug, so entsteht an der Berührungsfläche eine rotbraune Zone, und der Äther wird allmählich schmutzig violett. Werden 10 Tropfen dieses Auszuges in einer Porzellanschale verdampft, so erhält man einen Rückstand, der durch Bromdampf, Salzsäuredampf oder Chloral schmutzig violett-rot gefärbt wird. Der Dampf von Salpetersäure färbt den Rückstand kirschrot. Alle Farben treten noch reiner hervor, wenn ein ätherischer Auszug (1 = 100) benutzt wird. Wird der Petrolätherauszug (1 = 200) mit conc. HCl geschüttelt, so färbt sich die HCl braun

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1905 S. 641.

[2]) Das „Chloralreagens" Hirschsohns wird in der Weise erhalten, daß man anfangs in der Kälte, dann bei 100° in abs. Alkohol solange Chlor einleitet, als dasselbe aufgenommen wird, dann das gebildete Metachloral mit dem vierfachen Volumen konz. H_2SO_4 abscheidet, es in $^1/_3$ seines Gewichtes Wasser löst und diese Lösung destilliert. Das „Trichloracetal-Chloralhydrat-Reagens" Hirschsohns wird in der Weise dargestellt, daß man Chlor im Sonnenlicht in 75% Alkohol solange einleitet, bis Trübung eintritt und sich beim Stehen 2 Schichten bilden. Die untere Schicht wird mit dem gleichen Volumen Wasser und gebrannter Magnesia geschüttelt und dann in einem Teile dieses Trichloracetales 4 T. Chloralhydrat gelöst. Arch. d. Ph. 1877, 487 und Pharm. Zeit. 1903 S. 974.)

und der Petroläther blauviolett, durch rauchende Salpetersäure tritt rotviolette Farbe ein. Der Verdampfungsrückstand der Petrolätherlösung wird durch Chloralreagens violettrot, durch Bromdampf, sowie durch conc. HNO_3 rotviolett, durch HCl, sowie durch rauchende HNO_3 violettrot.

Werden 6 Tropfen eines Petrolätherauszuges (1 = 15) mit 3 cm^3 Eisessig gemischt und mit 3 cm^3 Schwefelsäure unterschichtet, so entsteht von der Berührungsfläche her eine schwache Grünfärbung beider Schichten. Die oberste Eisessigschicht ist anfangs hell, wird dann grünlich und nach längerem Stehen violettrot.

Der in Äther lösliche Anteil (Heerabo-Myrrhol.) Zunächst wurde die Myrrha mit Äther erschöpft und die ätherische Lösung ausgeschüttelt. An Ammoncarbonat und Soda trat nichts über, wohl aber an 1% Kalilauge. Aus der alkalischen Lösung fällte Salzsäure einen dicken Niederschlag. Diese Fällung ließ sich in alkoholischer Lösung mittelst Bleiacetat in zwei Körper zerlegen, einen mit Blei ausfallenden, das α-Heerabo-Myrrhol, und einen mit Blei nicht fällbaren, das β-Heerabo-Myrrhol.

Das β-Myrrhol bildet ein amorphes, graugelbes, neutrales Pulver, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Toluol, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Alkalihydraten, unlöslich in Petroläther. Es beginnt bei 116° zu sintern und ist bei 124° geschmolzen. Eisenchlorid und Kalibichromat verändern die Farbe der Lösung nicht, Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, festes KOH scheidet aus der Alkalilösung nichts ab. Verdampft man die ätherische Lösung auf einer Porzellanschale, so färbt sich der Rückstand mit Bromdampf, mit Chloralreagens, sowie mit HCl violettrot, mit HNO_3 kirschrot.

Das β-Heerabo-Myrrhol ergab bei der Analyse

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_4$
C = 71.32	71.25%
H = 8.55	8.75%

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht neben Oxalsäure und Pikrinsäure ein (stickstofffreies) Oxydationsprodukt.

Das α-Heerabo-Myrrhol fällt mit Bleiazetat. Die Bleifällung wurde zerlegt und das α-Myrrhol wiederholt durch Fällen gereinigt. Es bildet ein gelblich-graues, amorphes Pulver, das bei 158° zu sintern beginnt und bei 165° geschmolzen ist. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$
C = 66.55	66.23%
H = 7.65	7.79%

Die Reaktionen des α-Myrrhols sind ganz die gleichen wie die des β-Myrrhols, ebenso seine Lösungsverhältnisse.

Die ätherische, mit Kali erschöpfte Lösung wurde mit Wasser gewaschen, der Äther abgezogen und der Rückstand, um das äther. Öl abzutreiben, mit Dampf destilliert. Das ätherische Öl wurde ausgesalzen mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abgezogen. Es wurden 6—7 % Öl erhalten. Dasselbe verharzt sehr leicht (s. weiter unten).

Setzt man nun, wenn mit Dampf nichts mehr übergeht, zu dem Rückstande im Destillationskolben 1 ‰ Kaliumhydrat und destilliert weiter, so erhält man neue Mengen ätherischen Öles, und die über dem Harzkuchen stehende Flüssigkeit färbt sich gelb. Wird dann die gelbe Lösung abgegossen, neue Lauge aufgeschüttet und die Dampfdestillation fortgesetzt und dies solange wiederholt, als noch ein gefärbter Körper an das Alkali geht und im Destillate Öltropfen wahrnehmbar sind, so kommt man — allerdings erst nach Wochen — zu einem Punkte, wo die über dem Harzkuchen stehende Flüssigkeit farblos ist und kein Öl mehr mit dem Dampfe übergeht.

Der Versuch lehrt, daß neben einem mit Dampf übertreibbaren Anteile des Öles noch ein zweiter Anteil vorhanden ist, der erst beim Destillieren mit Alkali übergeht. Es ist dies offenbar der verharzte, also wohl polymerisierte Teil des Öles, der durch das Destillieren mit Alkali wieder „entharzt", depolymerisiert, wird. Bei dieser Operation entsteht nun aber noch ein zweiter, alkalilöslicher Körper, der, wie aus Obigem hervorgeht, ursprünglich nicht in dem Harze vorhanden war, denn die ätherische Lösung war ja durch Ausschütteln mit Kalihydrat vollkommen von allen kalilöslichen Anteilen befreit. Diesen neugebildeten Körper haben wir isoliert und dabei die interessante Tatsache festgestellt, daß er die gleiche Zusammensetzung wie das α-Heerabo-Myrrhol besitzt. Um den Körper zu isolieren, wurden die alkalischen Flüssigkeiten gesammelt, da sie nicht klar filtrierten, noch trübe mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag mit verdünnter Kalilauge behandelt. Die so erhaltene alkalische Lösung wurde durch ein Chamberlainfilter filtriert, mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag gewaschen. Durch wiederholtes Ausfällen wurde der Körper aschefrei erhalten. Er beginnt bei 188° zu sintern und ist bei 197° geschmolzen. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$
C = 66.58	66.23 %
H = 7.50	7.79 %

Die Analysenzahlen sind also dieselben als wie die des α-Heerabo-Myrrhols. Es gab auch ganz die gleichen Reaktionen: Bromdampf sowie HCl färbten den Rückstand der ätherischen Lösung violettrot, Salpetersäure kirschrot, Fehlingsche Lösung wurde auch in der Wärme nicht reduziert, Eisenchlorid oder Kalibichromat geben keine Färbungen oder Fällungen.

Heeraboresen. Als auch nach längerer Destillation mit Dampf unter Zusatz von Kalihydrat nichts mehr in Lösung und auch kein Öl mehr überging, wurde der Harzrückstand gut mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgefällt. Nach wiederholten Fällungen war der Körper aschefrei. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{29}H_{40}O_4$
C = 76.73	76.99 %
H = 8.96	8.85 %

Der Körper war in Alkalien unlöslich, trug also den Charakter eines Resens. Er wurde Heeraboresen genannt. Er siedet bei 98° und ist bei 104° geschmolzen. Er löst sich in den gleichen Lösungsmitteln wie die Myrrhole und Myrrhole, nicht in Petroläther.

Der Rückstand der ätherischen Lösung des Heeraboresens wurde durch Bromdampf sowie durch HCl violettrot, durch HNO_3 kirschrot, Eisenchlorid oder Kalibichromat reagierten nicht.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Heeraboresens mit HCl (oder Vanillin-Salzsäure), so wird die Flüssigkeit tiefviolett und zeigt, spektralanalytisch geprüft, folgendes: Eine sehr verdünnte Lösung läßt ein Band zwischen $\lambda = 0.490$ und $0.515\ \mu$ erkennen. Erhöht man die Schichtendicke, so verbreitert sich das Band vorwiegend nach dem roten Spectrumsende und reicht dann von $\lambda = 0.480$ bis $0.540\ \mu$. Gleichzeitig erscheint ein sehr mattes Band zwischen $\lambda = 0.590$ bis $0.610\ \mu$. Dieses Band verbreitert sich ein wenig bei Erhöhung der Schichtendicke, bleibt aber matt, während das zuerst genannte Band von vornherein dunkel erscheint. Bei einer in der Durchsicht kräftig rotviolett erscheinenden Schicht liegt das matte Band zwischen $\lambda = 0.580$ und $0.610\ \mu$, das breite und dunkele Hauptband zwischen $\lambda = 0.480$ und $0.550\ \mu$. Blau wird schwach durchgelassen zwischen $\lambda = 0.445$ und $0.480\ \mu$. Eine dicke Schicht, die im durchfallenden Lichte rot erscheint, läßt nur rot durch bis $\lambda = 0.620$, von dort an werden alle Farben gleichmäßig absorbiert. In einer mit Alkohol verdünnten Lösung erscheint das matte Band etwas kräftiger und verschmilzt auch langsamer mit dem Hauptbande und der Endabsorption. Auch das Hauptband erscheint besser begrenzt.

Der in Äther unlösliche, dagegen in Alkohol lösliche Anteil (Heerabomyrrholol). Der bei der Extraktion der Myrrha mit Äther zurückbleibende Teil wurde mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wurde mit Bleiacetat gefällt. Ein Teil, das α-Heerabo-Myrrholol, fiel aus, ein anderer, das β-Heerabo-Myrrholol, blieb in Lösung.

Das Filtrat vom Bleiniederschlage wurde entbleit und die Substanz durch wiederholtes Fällen gereinigt. Das β-Heerabo-Myrrholol bildete ein gelbbraunes, in Äther, Petroläther, Toluol und Benzol unlösliches, in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und verdünnter Kalilauge lösliches Pulver. Es war aschefrei, begann bei 205° zu sintern und war bei 213° geschmolzen. Die Analyse ergab

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{29}H_{36}O_{10}$
C = 63.93	63.97 %
H = 6.76	6.62 %

Auch diese Substanz gab mit Brom, Salzsäure, Chloralreagens und Salpetersäure die gleichen Reaktionen wie die Myrrhole.

Die Bleifällung wurde in Alkohol verteilt, mit verd. Schwefelsäure zerlegt und die Lösung ausgefällt. Die Fällung wurde solange wiederholt, bis ein aschefreies Präparat erhalten wurde.

Das α-Heerabo-Myrrholol bildet ein graubraunes Pulver, das bei 207° zu sintern beginnt und bei 220° geschmolzen ist, unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther, Toluol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und verd. Alkalien. Es gab die gleichen Reaktionen wie die Myrrhole. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_7$ (oder $C_{30}H_{44}O_{14}$)
C = 57.27	57.32 %
H = 7.23	7.01 %

Zur Kontrolle wurde nun der umgekehrte Weg eingeschlagen, d. h. die Myrrhe zunächst mit Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung mit Äther ausgefällt. Die auf diese Weise erhaltene ätherische Lösung wurde mit 1 % Kalilauge ausgeschüttelt, die Lauge mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag wie oben gereinigt und mit Bleiacetat getrennt.

Die mit Blei nicht fällbare Substanz ergab bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_4$
C = 71.36	71.25 %
H = 8.48	8.75 %

Die Substanz ist also nichts anderes als β-Heerabo-Myrrhol. Auch Löslichkeit und Reaktionen sind dieselben.

Der mit Blei ausfallende Anteil ergab nach der Reinigung wie oben bei der Analyse

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$
C = 66.48	66.23 %
H = 7.67	7.79 %

Die Substanz ist also α-Heerabo-Myrrhol. Auch Löslichkeit und Reaktionen sind dieselben.

Der beim Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Äther entstehende Niederschlag wurde wie oben gereinigt und ebenfalls mit Blei getrennt.

Die mit Blei ausfallende Substanz schmolz nach der Reinigung bei 220°, war unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und verd. Kalilauge und lieferte bei der Analyse

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_7$ (oder $C_{30}H_{44}O_{14}$)
C = 57.30	57.32 %
H = 7.23	7.01 %

Die Substanz ist also α-Heerabo-Myrrholol.

Die mit Blei nicht fällbare Substanz war unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, Petroläther; löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und verd. Kalilauge, schmolz bei 213° und ergab bei der Analyse

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{29}H_{36}O_{10}$
C = 63.91	63.97 %
H = 6.77	6.82 %

Es war also β-Heerabo-Myrrholol.

Das von uns durch Destillation erhaltene ätherische Öl war honiggelb und ziemlich dickflüssig. Es besaß ein spez. Gew. von 1.046 und verharzte leicht.

Wird eine ätherische Lösung des Öles über eine Porzellanschale ausgebreitet und der Rückstand mit Salpetersäure betupft, so tritt eine rotviolette Färbung ein, die gleiche Färbung erzeugt Bromdampf. Schüttelt man eine ätherische Lösung des Öles mit Salzsäure, so färbt sich die Salzsäure rotbraun und der Äther schmutzig rotviolett. Die Schwefelkohlenstofflösung wird durch Brom rotviolett gefärbt.

Das Öl färbt sich dem Lichte ausgesetzt rasch rötlich-braun.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Öles mit Salzsäure, so erhält man eine stumpf grau-rötliche Flüssigkeit. Dieselbe zeigt spektralanalytisch untersucht, ein dunkles scharf begrenztes Band zwischen $\lambda = 0.490$ und $0.520\,\mu$, dessen Absorptionsmaximum zwischen $\lambda = 0.500$ und $0.510\,\mu$ liegt. Daneben tritt ein schwächeres aber deutliches, wennschon nicht scharf begrenztes Band zwischen $\lambda = 0.590$ und $0.620\,\mu$ hervor. Bei Erhöhung der Schichtendicke verschmilzt das Band zwischen b und F mit der Endabsorption und es wird nur Grün und Rot durchgelassen.

Dies Spektrum ist nun zwar nicht identisch mit dem, welches die mit HCl versetzte Heeraboresenlösung gibt, aber demselben sehr ähnlich. Eine geringe Verschiebung gegen das rote Ende und eine deutlichere Abgrenzung des Bandes sind eigentlich die einzigen Unterschiede.

Daraus darf man schließen, daß das Resen zu dem Öle in Beziehung steht, mit ihm nahe verwandt ist.

Da nun auch die Myrrhole und Myrrholole mit Salzsäure die Violettrotfärbung geben, so ist diese Reaktion eine Gruppenreaktion für alle Harzkörper und das Öl der Myrrhe und der Gedanke liegt nahe, hier nahe Beziehungen zwischen allen diesen Substanzen anzunehmen, ja es gewinnt den Anschein, daß hier die Harzkörper aus dem Öle hervorgegangen sind. Diese Annahme gewinnt noch mehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß kein Öl so leicht und so rasch verharzt wie das Myrrhenöl.

Während früher ganz allgemein angenommen wurde, daß alle Harze aus den Ölen hervorgehen, habe ich die Theorie aufgestellt und sie durch Versuche gestützt, daß eine solche Umwandlung nur in beschränktem Maße stattfindet. Nur z. B. bei den Resenen der Coniferenharze kann an eine direkte genetische Beziehung zu den ätherischen Ölen, welche die Harzkörper begleiten, gedacht werden. Die Harzsäuren stehen zwar zu den Terpenen in Beziehung, können aber nicht als aus ihnen durch einfache Autoxydation hervorgegangen betrachtet werden. Hier bei der Myrrha liegen, wie es scheint, die Dinge anders.

Wie die Destillation des von den Phenolen durch Ausschütteln mit Alkalihydrat und vom ätherischen Öle durch Dampfdestillation befreiten Resenrückstandes mit Alkali (unter Durchleiten von Dampf) lehrt, spaltet dasselbe hierbei wieder Öl ab und liefert gleichzeitig alkalilösliches Myrrhol. Das zeigt, daß Öl und Harzkörper hier viel näher verwandt sind als bei anderen Harzen. Die Harzkörper der Myrrha zeigen auch sonst manche Besonderheiten. Sie sind namentlich

26*

sehr sauerstoffreich. Schon die ätherlöslichen Myrrhole enthalten 4 bis 5 Atome Sauerstoff im Molekül, noch sauerstoffreicher sind die in Äther unlöslichen, wohl Endprodukte darstellenden Myrrhole, die 7 bezw. 10 Atome[1]) Sauerstoff enthalten. Wir haben es hier offenbar mit einer ganz besonderen Gruppe von Harzsubstanzen zu tun, die weder zu den Harzsäuren (Resinolsäuren) noch zu den seither bekannten Resinolen oder Resinotannolen gehören. Es wurde daher auch eine besondere Terminologie gewählt.

Nachdem das Harz und das ätherische Öl entfernt war, blieb das Gummi, mit Pflanzenresten gemischt, zurück. Es wurde in Wasser gelöst und durch Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Die Substanz gab, mit trockenem Kalihydrat erhitzt, Pyrrol, die Lassaignesche und Kehrersche Probe auf Stickstoff verlief negativ.[2]) Es gelang auf keine Weise, das Gummi vom Enzym zu trennen. Die gegenteiligen Angaben von Koehler und Frischmuth beruhen auf einem Irrtum, der wohl dadurch hervorgerufen wurde, daß das abgetrennte Gummi die gewöhnlichen Stickstoffreaktionen nicht gab.

Das Gummi-Enzym-Gemisch gab mit Guajactinktur Blaufärbung; Guajacollösung gab zuerst Rotfärbung und dann einen roten Niederschlag; α-Naphtollösung gab zuerst eine schmutzig-violette Färbung dann einen blauen Niederschlag. Vanillin-Salzsäure färbte rot. Das Enzym zeigt also die Reaktionen einer Oxydase.

Wurde das Gummi-Enzym-Gemisch mit trockenem KOH destilliert, so wurde ein Destillat erhalten, das in verd. Natronlauge unlöslich war, einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn carminrot färbte, mit Phosphormolybdänsäure einen gelblichen, sich schnell bläuenden Niederschlag und mit Jodkaliumjodwismuth eine orangerote Fällung gab; Jodjodkali gab rosarote Fällung. Wurde das Destillat mit HCl erhitzt, so färbte sich die Lösung rot. Das Destillat enthielt also Pyrrol.

Um das Gummi vom Enzym zu trennen, wurden folgende Versuche angestellt. Die Lösung wurde auf 60°, 70°, 80° und endlich auch auf 90° erhitzt. Das Enzym schied sich nicht ab, die Lösung gab auch nach dem Erhitzen die Guajacreaktion. Die letztere verschwand, wenn man die Lösung auf 100° erhitzte oder auf 105° trocken erhitztes Gummi zur Reaktion benutzte. Auch das erhitzte Gummi gab die

[1]) Köhler, welcher den alkoholischen Harzauszug mit Metallsalzlösungen fällte, erhielt hierbei auch sehr sauerstoffreiche Substanzen, und selbst im Öle fand er einen relativ sauerstoffreichen Körper (s. oben).

[2]) Vgl. Tschirch und Stevens, Über Gummienzyme, Pharm. Centralh. 1905.

Pyrrolreaktion. Kochen mit Natronlauge oder Zufügen von Alménscher Lösung[1]) oder Kochsalzlösung führen ebenfalls nicht, wie Frischmuth meint, zu einem stickstofffreien Gummi. Die Pyrrolreaktion tritt nach wie vor ein. Frischmuth analysierte denn auch ein stickstoffhaltiges Produkt, was er doch wohl nicht getan hätte, wenn er ein stickstofffreies erhalten hätte. Auch durch gesättigte kalte oder warme Lösungen von Kochsalz oder Magnesiumsulfalt oder Natriumphosphat läßt sich eine Trennung nicht erzielen, weder bei dem Gummi, das bei gewöhnlicher Temperatur, noch solchem, das bei 105° getrocknet worden war. Beide Anteile gaben bei allen Trennungsversuchen sowohl Pyrrol- wie Furfurol-Reaktion, enthielten also sowohl Enzym wie Kohlehydrat. Aceton, sowohl reines, wie solches, das 5 oder 10 % Wasser enthält, trennt allerdings das Gummigemisch in zwei Anteile, aber auch hier geben beide Teile sowohl die Pyrrol- wie die Furfurolreaktion. Endlich führte auch Kochen mit Säuren nicht zum Ziel.

Das Gummi-Enzymgemisch lieferte 5.15 % Asche, die Calcium und Magnesium enthielt.

In der Lösung des Gummi-Enzym-Gemisches erzeugt Bleiacetat eine Trübung, Bleiessig eine Fällung, ebenso Salzsäure und Alkohol. Fehlingsche Lösung wird in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme reduziert. Vanillin-Salzsäure erzeugt eine kirschrote Färbung, die einige Ähnlichkeit mit der Salzsäurereaktion des Harzes besitzt, aber wie die spektralanalytische Untersuchung lehrt, nichts mit ihr zu tun hat: keines der beiden oben erwähnten Bänder ist sichtbar.

In verdünnter Lösung ist eine Trübung des Spektrums von $\lambda = 0.590\,\mu$ an gegen Blau hin sichtbar. Erhöht man die Schichtendicke, so verdichtet sich diese Trübung zu einem breiten, undeutlich begrenzten Bande, das ungefähr von $\lambda = 0.470$—$0.590\,\mu$ sich erstreckt, Rot wird ungeschwächt durchgelassen. Das Blau zwischen $\lambda = 0.470$ bis $0.450\,\mu$ ist getrübt. Das Blau und Violett weiter gegen das weniger brechbare Spektrumsende hin wird absorbiert.

Diese Reaktion kommt der Oxydase zu.

Wird das Gummigemisch mit dem Zwanzigfachen 12 % Salzsäure destilliert, so erhält man ein Destillat, das ein mit Xylidin, Essigsäure und Alkohol befeuchtetes Papier intensiv rot färbt, in einer alkoholischen 15 %, mit konz. Schwefelsäure versetzten α-Naphtollösung eine violette Farbe hervorruft und einen mit Anilinacetat befeuchteten Papierstreifen violett färbt. Das Destillat enthält also Furfurol.

[1]) Tannin 20.0 werden in 400 cm³ Alkohol (85 %) gelöst, 75 cm³ Eisessig hinzugesetzt und auf 1000 cm³ aufgefüllt.

Salpetersäure bildete einen farblosen, kristallinischen Körper der nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 212° schmolz. Es war Schleimsäure.

Die Hydrolyse mit 5% Schwefelsäure lieferte einen nicht gährungsfähigen Syrup, aus dem sich ein Osazon vom Schmp. 160° darstellen ließ. Es war also wohl Arabinose gebildet worden.[1])

Bekanntlich ist die Myrrhe so stark bitter, daß ihr arabischer Name „mur“, von dem das Wort Myrrhe abgeleitet ist, nichts anderes als bitter bedeutet. Leider schlugen die Versuche, den Bitterstoff in analysenreiner Form zu erhalten, bis jetzt fehl.

Die untersuchte Myrrha zeigte also folgende Zusammensetzung:

In Alkohol löslich 28—30%.

Davon unlöslich in Äther 5%

Darin:	α-Heerabo-Myrrholol	ca. 3%
	β-Heerabo-Myrrholol	ca. 2%

Davon löslich in Äther ca. 21—23%.

Darin:	α-Heerabo-Myrrhol	ca. 4%
	β-Heerabo-Myrrhol	ca. 2%
	Heeraboresen	ca. 6%
	(sekundäres α-Heerabo-Myrrhol	2%)
	Äther. Öl	6—7%
	(sekundäres äther. Öl	1.5%)

In Alkohol unlöslich:

Gummi und Enzym	61%
Verunreinigungen	ca. 3—4%
Wasser	ca. 5%

b) Bisabol-Myrrha.

Diese Bisabol-Myrrha (Habaghadi Myrrha, Perfumed Bdellium of Bombay) stammt unzweifelhaft von einer Commiphora, vielleicht von Commiphora erythraea Engler (vgl. oben S. 392). Sie ist von Tucholka[2]) untersucht worden. Die Pflanze (Habaghadi bei den Somalis vgl. das Kapitel Heerabol-Myrrha S. 392) ist ein meterhoher Strauch, den Konr. Keller im Somaliland hauptsächlich im

[1]) Der Schmelzpunkt wird für das Osazon der l-Arabinose auf 158—160° für das Osazon der d-Arabinose auf 159—160° angegeben (Ber. d. chem. Ges. 20. S. 345, 23. S. 370, 24. S. 1840, 26. S. 735).

[2]) Waclaw Tucholka, Beitr. z. Kenntn. der Bisabol-Myrrha. Dissert. Zürich 1897.

Ogadeen und weiter südlich in den Strauchsteppen zwischen dem Webi[1]) Ganane und Webi Djuba (5° n. B.) fand — also ungefähr in den gleichen Gegenden wie die Stammpflanze der echten Myrrhe. Das Gummiharz tritt während der trockenen Periode selbständig aus und wird mittelst passender Instrumente von den ärmsten Eingeborenen gesammelt und an die Nordküste nach Berbera, Zeila, Kurrum und Bulhar, dann nach Aden gebracht.[2]) Die Bisabolmyrrha wird von den Weibern der Somalis zu Bädern nach der Geburt, bei der Beschneidung und Infibulation der Mädchen, sowie zu eigenartigen Räucherungen benutzt. Die Weiber legen in eigenartige tönerne Räuchergefäße etwas Bisabol auf glühende Kohlen und hocken sich darüber. In Indien wird das dahin eingeführte Bisabol den Kühen unter das Futter gemischt um Qualität und Quantität der Milch zu erhöhen. Daher stammt[3]) ihr indischer Name Bisabol, Bysabol, Baisabol, Mhaisabol (mehisha (sansc.) = Büffel und vola = Myrrha also Büffelmyrrha). Man sollte also nicht Bisabol-Myrrha sondern Bisabol sagen, da in der Endung bol schon der Begriff Myrrha steckt. Dasselbe gilt von Heerabol. In Aden heißt die Bisabol Coarse Myrrhe (= grobe M.).

Ihr Harzanteil, der 21.5 % ausmacht, besteht nach Tucholka aus einem „indifferenten" Harze = $(C_{29} H_{47} O_6)n$, das ich Bisaboresen zu nennen vorschlage, einem „neutralen" Harze (von Aldehyd- oder Keton-Natur) = $(C_{20} H_{32} O_4)n$, „ferner zwei freien und zwei gebundenen Säuren, von denen je eine ein in Alkohol unlösliches Bleisalz liefert. Die ein solches Salz nicht liefernde gebundene Säure hat die Zusammensetzung = $(C_9 H_{13} O_2)n$." Das sind nach meiner Terminologie Bisabomyrrhole und Bisabomyrrhololе.

Tucholka fand:

Gebundene Säure (β), nicht mit Blei ausfallend:

C = 70.62, H = 8.39 (Mittel aus 4 Analysen)

In Kalilauge unlösliche Substanz:

C = 71.29, H = 9.16 (Mittel aus 3 Analysen)

Bisaboresen:

C = 70.80, H = 9.43 (Mittel aus 3 Analysen)

---

[1]) Webi = Fluß.

[2]) Cooke, on the Gums, Resins, Oleo resins and resinous products in the India museum. London India Museum 1874, S. 68.

[3]) Pharmacograph. indic. I, p. 310.

Im ätherischen Öle (7.8 %) fand Tucholka: Den Ester einer Fettsäure, einen Körper der Formel $(C_{56}H_{96}O)n$, der wahrscheinlich Beziehungen zu dem Chironol, das Baur und ich aus Bursaopopanax erhielten, besitzt und ein Terpen, das mit keinem bekannten Terpene identifiziert werden konnte, und das Tucholka Bisabolen nannte.

Begleitet wird das Harz und Öl von Gummi und 1.5 % Bitterstoff. (Bisabol M. ist weniger bitter als Heerabol M.) Ein Teil des Gummis (22 %) ist in Wasser, ein anderer (29.85 %) in Natronlauge löslich.

Bisabol gibt die charakteristischen Heerabolreaktionen (s. oben unter Myrrha) nicht, sie gibt z. B. beim Behandeln des ätherischen Auszuges mit Bromdampf keine violettrote Färbung, dagegen folgende, von Tucholka aufgefundene Reaktion. Sechs Tropfen eines Petrolätherauszuges (1 = 15) werden mit 3 cm^3 Eisessig gemischt und die Mischung über 3 cm^3 konz. Schwefelsäure geschichtet. An der Berührungsstelle entsteht eine rosarote Zone und nach einiger Zeit wird die ganze Eisessigschicht rosa.

c) Arabische Myrrha

Die East Aden Myrrha (in Indien: Meetiya),[1] die östlich von Aden gesammelt wird, soll nach Voughan und Hanbury der Bisabol ähnlich sein.

Ein anderer Teil der arabischen Myrrha (z. B. die Fadhli-Myrrha) gleicht der Heerabolmyrrha (Flückiger).

Aus Yemen, speziell aus Hodeida, Lohaia und Ghezen (Djazân) kommt etwas Myrrha in den Handel (Hunter), ebenso aus der Gegend nordöstlich von Aden (Shugra, Sureea) im Gebiete der Fadhli (Miles, Munzinger) und aus Hadramaut. In Aden unterscheidet man diese arabische sehr wohl von der afrikanischen echten Myrrha. Sie steht im Preise niedriger.

Aber offenbar verbergen sich unter dem Namen arabische Myrrha mehrere Arten. Man sollte zunächst die Fadhli-, die Hadramaut- und die Yemen-Myrrha trennen.

Schweinfurth leitet (s. oben) die arabische Myrrha von Commiphora abyssinica (Berg) Engler und C. Schimperi (Berg) Engler ab.

Chemisch untersucht ist die arabische Myrrha bisher nicht.

---

[1]) Mit der Meetiya zeigt die Siam Myrrha = Chinaïbol Ähnlichkeit.

d) Persische Myrrha.

Die persische Myrrha, die Dymock[1]) erwähnt, ist chemisch noch nicht untersucht.

Anhang.

Auf einer seiner Reisen durch Deutsch-Ostafrika 1900/01 hatte Herr Dr. Busse zwei Myrrhenmuster gesammelt, die uns derselbe zur Untersuchung übergab. Die Menge war gering, reichte aber für einige Vorversuche aus.

Gummiharz von Commiphora ugogense Engler.

Dasselbe stellte trockene gelbe bis rotbraune Tränen und größere, rundliche, außen matte Stücke dar, vermischt mit Blatt-, Stengel- und Rinden-Resten.

Es waren in Alkohol löslich 5.5 %. In Wasser löslich (Gummi) 30.5 %, Verunreinigungen 14.5 %.

Der Rückstand des alkoholischen Auszuges zeigte weder mit Bromdampf noch mit Salzsäure oder Salpetersäure die (für Heerabol-Myrrha charakteristischen) Farbenreaktionen.

Das Gummi gab die Lassaignesche und Kehrersche Probe auf Stickstoff nicht, entwickelte aber mit KOH Pyrrol. Seine Lösung färbte Guajactinktur blau und Vanillin-Salzsäure rosa. Es enthielt also eine Oxydase, mit Salzsäure liefert es Furfurol.

Gummiharz von Commiphora spec. ignot.

(Nr. 289 der Busseschen Sammlung.)

Dasselbe bildete gelbe bis braunrote klebrige Stücke, die Blatt-, Stengel- und Rinden-Reste enthielten.

Es waren in Alkohol löslich 26 %, in Wasser löslich 64.5 %, Verunreinigungen 9.5 %.

Die Reaktionen waren die gleichen wie bei dem vorigen Muster.

---

[1]) Mater. med. 155.

3. Bdellium.

Die Abstammung der hier und da noch im Handel auftauchenden Bdelliumarten ist nicht genau bekannt, doch werden sie zweifellos von Commiphora-(Balsamodendron)Arten gesammelt und sind, wie die Myrrha, der sie in mancher Beziehnug ähneln, Gummiharze.

Das afrikanische Bdellium wird wohl mit Recht von Commiphora (Balsamea) africana Engl. (Balsamodendron africanum Arnoth. Heudelotia africana Rich.)[1]) abgeleitet. Doch führt Thiselton Dyer Balsamodendron Kua als Stammpflanze an, Parker Balsamodendron Playfairii.

In einem afrikan. Bdellium fand Flückiger 70.3 % Harz und 29 % Gummi.

K. Dieterich[2]) gibt für afrikanisches Bdellium folgende Konstanten an:

SZd.	EZ.	VZh.
12.79	70.00	82.79
14.43	69.33	83.76
9.73	96.39	106.12
11.96	95.57	107.53
19.21	90.66	109.87
20.81	90.14	110.95

Noch unsicherer ist die Abstammung des Ostindischen Bdellium. Ältere Angaben (Stocks) sprechen von Balsamodendron Mukul Hook. oder (Royle) von B. Commiphora Roxb., noch andere nennen B. indicum.

Dymock unterscheidet 2 Sorten. Die eine leitet er von Balsamodendron Mukul, die andere von B. Roxburghii ab.

K. Dieterich gibt für indisches Bdellium folgende Konstanten:

SZd.	EZ.	VZh.
35.69	46.75	82.44
37.19	48.46	85.65

Holmes[3]) ist auch der Ansicht, daß Commiphoraarten das Bdellium liefern. Er unterscheidet 5 Sorten:

1. Parfümiertes B., Habaghaidi der Somalis südlich vom Cap Gardafui, ähnlich der Somali-Myrrhe.

---

[1]) Flückiger, Gummi und Bdellium vom Senegal. Schw. Wochenschr. 1869 (Arch. d. Pharm. 1869, S. 232). Ferner Pharm. Journ. (4) VII, p. 547, VIII, p. 26.

[2]) Analyse d. Harze, S. 230.

[3]) Pharm. Journ. 1898.

2. Afrikan. Bdellium aus dem Somaliland.
3. Opakes B. sehr bitter, riecht schwach nach Zedernholz.
4. Hotai, nicht bitter.
5. Durchsichtiges B., schwach bitter, sehr scharf, ohne Aroma.

Das indische Bdellium heißt auch Gugul. Das Harz tritt infolge von Einschnitten, die in der kalten Jahreszeit an der Rinde von Commiphora Roxburghii (Stocks) Engl. (Balsamodendron Roxbourghii Stocks (1847) B. Mukul Hook. fil. (1849), C. Mukul Engl. = Mukul, Gugul) angebracht werden, aus und wird in den Handel gebracht. Es ist noch nicht untersucht worden.

Ältere Analysen von Bdelliumsorten rühren her von Pelletier,[1]) Johnston,[2]) Bley und Diesel,[3]) sowie Flückiger.[4])

4. Olibanum.

Der Weihrauch wird im Somalilande von einigen Boswelliaarten gesammelt, vornehmlich von Boswellia Carteri Birdw. (incl. B. sacra Flück. = Mohr meddhu), deren Harz Luban Bedowi oder Luban Sheheri heißt, dann wohl auch von Boswellia Frereana Birdw. (= Segaar), deren Harz Luban Meyeti oder Luban Matti genannt wird.

„Das Olibanum wird von den Somalis gesammelt, nachdem Ende Februar oder Anfang März ein tiefer Einschnitt in den Baum gemacht und derselbe in den beiden folgenden Monaten nochmals vertieft worden ist.“[5])

Boswellia führt nur in der sekundären Rinde schizogene Sekretbehälter, nicht im Marke und Holzkörper.[6])

Den Weihrauch habe ich mit Herrn Halbey[7]) untersucht.

Er ist chemisch nicht sehr oft studiert worden. In ältester Zeit von J. E. Baer (1788), später dann von Braconnot und Johnston (1839), der zwei Harze der Formel $C_{40}H_{32}O_6$ und $C_{40}H_{32}O_4$ unterscheidet, und Hlasiwetz (1867), der ihm die auch für andere Harze typische Formel $C_{20}H_{30}O_3$ gibt, endlich von Hirschsohn. Schwanert nennt den Weihrauch unter den Harzen, die mit Salpetersäure Kamphresinsäure liefern. Er erhielt aber kein reines Produkt (vgl. die historische Ein-

---

[1]) Bull. pharm. 4 p. 52.
[2]) Phil. Transact. 1840 p. 368.
[3]) Arch. d. Pharm. (2) 43 S. 304.
[4]) Schweiz. Wochenschr. 1869.
[5]) Engler, Burseraceen in Engler-Prantl, Pflanzenfamilien.
[6]) Vgl. Stempowski Dissert. Bern 1905.
[7]) Tschirch und Halbey: Über das Olibanum Arch. d. Pharm. 1898, S. 487. Details in der Dissertation Halbeys, Bern 1898.

leitung). Dagegen ist das ätherische Öl gut studiert worden von Stenhouse, Loewig, Kurbatow, Wallach, Rheindorff, Walker und den Chemikern der Schimmelschen Fabrik. Es enthält nach Wallach ein zwischen 157 und 160° siedendes l-Pinen (Kurbatows Oliben), dann Dipenten und Phellandren (Schimmel).

Die gepulverte Droge wurde zunächst im Dampfbade, dann im Soxhlet mit 90% Alkohol ausgezogen und so das Harz und Öl (in Summa 72%) vom Gummi (20%) und Bassorin (6—8%); sowie den Pflanzenresten (2—4%) getrennt. Die alkoholische Lösung wurde dann, nachdem ein Teil des Alkohols abdestilliert worden war, behufs Darstellung des Reinharzes, in viel mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Das Harz fällt aus, der Bitterstoff (0.5% der Droge) geht in Lösung. Das Harz wurde mit Wasser ausgeknetet und dann noch mehrmals aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt. Das Reinharz bildet, nachdem das ätherische Öl durch Destillation mit Wasserdampf entfernt worden ist, eine in heißem Wasser erweichende Masse, die sich in lange, seidenglänzende Fäden ausziehen läßt und sich in allen Harzlösungsmitteln löst, nur in geringer Menge dagegen in Petroläther.

Nachdem durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Sulfitlauge festgestellt worden war, daß Aldehyde nicht in dem Harze vorhanden waren, wurde die ätherische Lösung mit 1‰ Sodalösung ausgeschüttelt. Man erhält hierbei nur dann eine klare Lösung, wenn man die Ausschüttelung bei möglichst niedriger Temperatur (3—8°) durchführt. In der Wärme trübt sich die Sodalauge. Die klare Sodalösung gibt mit Salzsäure einen flockigen, weißen Niederschlag. Sie enthält das Natronsalz einer Harzsäure, die Boswellinsäure genannt wurde. Das gleiche Salz kann man sich auch, da andere durch Alkali angreifbare Substanzen nicht zugegen sind, in der Weise darstellen, daß man das ölfreie Reinharz mit 10% Natronlauge am Rückflußkühler kocht, die Lösung in viel Wasser gießt und die klare Lauge durch Tonzylinder filtriert. Diese Lösung gibt mit Salzsäure ebenfalls einen flockigen, weißen Niederschlag. Endlich kann man auch in der Weise verfahren, daß man die ätherische Reinharzlösung mit konzentrierter Natronlauge im Scheidetrichter schüttelt und längere Zeit damit in Berührung läßt. Zunächst bildet sich an der Grenze beider Flüssigkeiten eine Abscheidung und schließlich erscheint der ganze Äther von einer kristallinischen Masse durchsetzt, die nach dem Ablassen der wässerigen Flüssigkeit und Waschen mit Äther als spröde Masse erhalten wird, die im Soxhlet zunächst mit Äther, dann mit Alkohol ausgezogen wird. Die alkoholische Lösung dieses Natronsalzes der Boswellinsäure scheidet bei langsamem Verdunsten Sphaerokristalle,

(um einen Punkt angeordnete Nadeln), ab. Dieselben liefern in Alkohol gelöst und mit Salzsäure gefällt wieder den gleichen flockigen Niederschlag wie oben.

Die Boswellinsäure, die 33 % der Droge ausmacht, zeigte die gleichen Eigenschaften, gleichviel nach welcher Methode sie dargestellt wurde. Auch der Schmelzpunkt war in allen Fällen derselbe: bei 142° beginnt das Zusammensintern, bei 150° ist die Substanz geschmolzen. Sie löst sich in verdünnten Alkalien und scheidet sich durch starkes Kali als (in starkem Kali unlösliches) Kalisalz ab. Sie war weder durch Bleiessig noch durch Zusatz von Natronstücken zur Lösung in verdünntem Natron in zwei Säuren zu zerlegen. Sie wurde über das (kristallinische) Natronsalz gereinigt. Sie löst sich dann in Alkalien klar, in Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählich ins Blutrote übergeht. Sie kristallisiert schwer, und zwar in Sphaeriten, die jedoch ihre Kristallnatur schon dadurch dokumentieren, daß sie wie echte Kristalle wachsen. Die Elementaranalyse liefert folgende Zahlen:

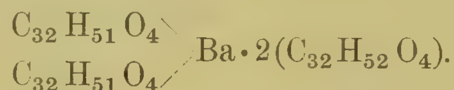
Gefunden				Berechnet
Säure aus der Sodaausschüttelung (Mittel aus 3 Analysen)	Säure aus der Natronlaugeausschüttelung, am Rückflußkühler erhitzt (Mittel aus 2 Analys.)	Säure aus dem Kalisalz	Säure aus kristallisiertem Natronsalz (Mittel aus 2 Analysen)	für $C_{32}H_{52}O_4$
C = 76.57	76.71	76.31	76.98	76.80 %
H = 9.78	9.97	9.84	10.02	10.40 %

Versuche, das Molekulargewicht mittelst Phenol zu bestimmen, scheiterten. Es wurden außerordentlich niedrige Werte erhalten. Dagegen lieferte die Siedepunktsmethode die Zahlen 523 und 517. Die Formel $C_{32}H_{52}O_4$ hat ein Molekulargewicht = 500. Sie unterscheidet sich von der des α-Panaxresens ($C_{32}H_{54}O_4$) nur durch 2 H.

Es war auf keine Weise möglich, die Boswellinsäure zu acetylieren oder zu benzoylieren, obwohl die Versuche aufs mannigfachste variiert wurden. Sie verhält sich hierbei also wie andere Harzsäuren (Succinoabietinsäure, Trachylolsäure, Abietinsäure, Copaivasäure). Ob dies darauf beruht, daß sie keine Hydroxylgruppen enthält oder nur sehr schwer acetylierbar ist, möge dahingestellt bleiben. Ich nehme vorläufig an, daß die Boswellinsäure, deren Lösung sauer reagiert, nur Carboxyl enthält. Zur Bestimmung desselben wurde die Säure mit Normalkali titriert. Gefunden wurden 7.4 % K. Die Formel $C_{32}H_{52}O_2$ verlangt zur Bildung ihres Monokaliumsalzes 7.8 % K. Der Gehalt des Kalisalzes, aus der Titration berechnet, war 6.89 % K., die Formel $C_{31}H_{51}O_2$ COOK enthält 7.25 % K. Das Natriumsalz lieferte 4.26 und 4.35 % Na. $C_{31}H_{51}O_2$ COONa verlangt 4.3 %.

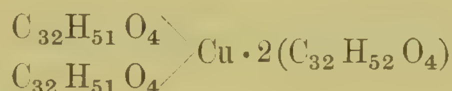
Es scheint also im Molekül nur eine Carboxylgruppe vorhanden zu sein.

Sehr schön kristallisiert das Baryumsalz, das durch Versetzen der Lösung des boswellinsauren Natriums mit Barythydrat und Umkristallisieren des Niederschlages aus heißem Alkohol in verfilzten Nadeln erhalten wird. Die Analyse des Salzes lieferte Zahlen, die auf ein saures Salz stimmen:



Dies verlangt 6.42 % Ba (gefunden wurde: 6.7 %).

Das Kupfersalz wurde in der Weise dargestellt, daß die Lösung des Kalisalzes der Boswellinsäure zunächst (zur Lösung etwa mitfallenden Kupferhydroxyds) mit Rohrzucker, dann mit Kupferchlorid versetzt wurde. Das hierbei ausfallende Kupfersalz wird gut mit Wasser und Alkohol gewaschen. Es lieferte getrocknet 2.97 % Cu. Die Formel:



verlangt 3.05 % Cu.

Gegen schmelzendes Kali verhält sich die Boswellinsäure sehr resistent. Außer Spuren von flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure?) und Bernsteinsäure war nichts nachzuweisen.

Bestimmt man im Olibanum die sog. Säure- und Verseifungszahlen, so zeigt sich, daß außer einer Säurezahl auch eine Verseifungszahl erhalten werden kann. Ich habe schon an anderer Stelle ausgeführt, daß derartige Verseifungszahlen keineswegs immer auf das Vorhandensein eigentlicher Ester zurückgeführt werden müssen, sondern daß sie auch andere Gründe haben können, z. B. auf gelöste Lactonbindungen, Zerlegung zunächst gebildeter basischer oder saurer Salze usw. bezogen werden können. Immerhin ist es bemerkenswert, daß das mit Sodalösung vollständig erschöpfte Reinharz einen sog. „verseifbaren" Anteil enthält. Kocht man es einige Tage am Rückflußkühler mit 5 % Kalilauge, so geht ein allerdings geringfügiger Teil (1.5 % des Olibanums) in Lösung. Aus der Lösung fällt aber mit Salzsäure wieder Boswellinsäure aus. Denn die Substanz lieferte gereinigt Zahlen, die auf Boswellinsäure stimmen:

Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{52}O_4$
C = 76.79	76.80 %
H = 10.09	10.40 %

Der Schmelzpunkt des Körpers lag allerdings etwas niedriger, nämlich bei 142°. Schüttelt man die saure Flüssigkeit mit Äther aus, so tritt in diesen keine Substanz über. Ein Paarling der Boswellinsäure ist also nicht nachzuweisen. Das Vorhandensein eines Esters ist nicht erwiesen. Es scheint vielmehr hier einer jener Fälle vorzuliegen, wo die Verseifungszahl auf andere Gründe als das Vorhandensein eines Esters zurückzuführen ist.

Behandelt man das ölfreie Reinharz nacheinander mit Soda, schwachem und starkem Kalihydrat, erst in der Kälte, schließlich in der Wärme am Rückflußkühler, so bleibt endlich ein in Alkalien unlöslicher Rückstand übrig (33 % des Olibanums), der den Charakter eines Resens besitzt und Olibanoresen genannt wurde. Dasselbe ist in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich und löst sich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln, sowie auch in Petroläther. Es schmilzt bei 62° und läßt sich weder acetylieren noch benzoylieren. Die Verbrennung liefert folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{14}H_{22}O$
C = 81.90	81.55 %
H = 11.21	10.68 %

5. Das echte Tacamahac.

Das echte Tacamahac des Handels habe ich mit Herrn Saal untersucht.[1])

Zur Untersuchung benutzten wir ein von der Firma Siegfried in Zofingen bezogenes Harz. Obgleich es uns nicht gelang, über Stammpflanze und Herkunft dieses Produktes etwas zu erfahren,[2]) hielten wir es doch für angebracht, auch dieses Harz genauer zu studieren, da es offenbar den zweiten Typus der jetzt noch im Handel befindlichen Tacamahacasorten darstellt. Es zeigt bei der mikroskopischen Betrachtung keine kristallinischen Bestandteile, stellt haselnußgroße gelbe bis gelbbräunliche Stücke dar, ist klar und durchsichtig, beim Kauen erweichend. Um es von den pflanzlichen Rück-

[1]) Tschirch und Saal, Arch. d. Pharm. 1904. S. 395.

[2]) Die Guttifere Calophyllum inophyllum L in Ostafrika Mtondo oder Msambaras genannt, der Alexandrian Laurel Indiens, ein über ganz Indien, in Afrika über die Zanzibar-Küste und Madagaskar verbreiteter Baum liefert ein Tacamahac, das als Gummiharz beschrieben wird (Watts Diction. of economic prod. of India II, p. 30). Vielleicht ist diese Pflanze oder eine verwandte die Stammpflanze.

ständen zu befreien, lösten wir es in Äther, filtrierten und erhielten so nach dem Abdestillieren des Äthers, ein reingelbes Harz. Dasselbe schmolz bei 85—87 ° C. Es war vollständig unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther, Methylalkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff; die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer.

Um das Harz in seine Komponenten zu zerlegen, verfuhren wir auch hier nach der bei Elemi (s. weiter unten) angewandten Untersuchungsmethode.

Konstanten:	Säurezahl, direkt:	8.4
	„ indirekt:	9.2
	Verseifungszahl: kalt:	36.4
	„ heiß:	36.4

Durch Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit 1 % iger Ammonkarbonatlösung, Fällung der Ausschüttelung mit HCl haltigem Wasser und Trocknen des Niederschlages erhielten wir eine Säure, die Tacamahinsäure genannt wurde. Durch wiederholtes Lösen in Äther und Ausschütteln erhielten wir dieselbe rein weiß. Doch war es uns nicht möglich, dieselbe aus irgend einem Lösungsmittel zu kristallisieren. Auch konnten wir sie nicht mit Hilfe des Kalium- oder Bleisalzes trennen oder kristallisieren, nachdem wir sie aus ihren Salzlösungen durch HCl wieder in Freiheit gesetzt hatten. Die amorphe Säure war rein weiß, löslich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln und zeigte einen Schmelzpunkt von 95 ° C. Optisch war sie inaktiv. Die Ausbeute betrug 0.5 % der Droge.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{43}H_{72}O_2$:
C = 83.14	83.23 %
H = 11.47	11.59 %

Der Gehalt des Kalisalzes aus der Titration berechnet ergab 5.71 % K. Das Monokaliumsalz $C_{43}H_{71}KO_2$ enthält 5.93 % K.

Die Tacamahinsäure ist also einbasisch.

Nachdem die ätherische Harzlösung durch Ammonkarbonatlösung erschöpft war, erhielten wir durch Auschütteln derselben mit 1 % iger Sodalösung noch eine zweite Säure, die in ihren Eigenschaften nicht sehr von der vorhergehenden verschieden war. Sie wurde Tacamaholsäure genannt. Der Schmelzpunkt lag bei 104—106 ° C. Die Ausbeute betrug 0.5 % der Droge.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel von Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{26}O_2$:
C = 75.86	75.63 %
H = 10.47	10.92 %

Der Gehalt des Kalisalz aus der direkten Titration berechnet betrug 13.54 % K. Das Monokaliumsalz $C_{15}H_{25}KO_2$ enthält 14.13 % K.

Die Tacamaholsäure ist also ebenfalls einbasisch.

Nach Entfernung der Harzsäuren, des ätherischen Öles und des Bitterstoffes aus der ätherischen Harzlösung, hinterblieb eine gelbbraun gefärbte, amorphe harzige Masse von Honigkonsistenz. Dieselbe war vollständig resistent gegen Alkalien, von denen sie selbst beim Durchleiten von Wasserdämpfen nicht angegriffen wurde. Sie war leicht löslich in Alkohol, Äther und den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln. Um die Masse rein und in pulverisierbarem Zustande zu erhalten, lösten wir sie in Alkohol und gossen diese Lösung in HCl-haltiges Wasser ein. Es fiel ein schwach gelblich gefärbter flockiger Niederschlag, den wir nach dem Auswaschen und Trocknen wiederholt lösten und erneut ausfällten, bis wir ihn rein weiß und geruchlos erhielten. Nach vielen vergeblichen Kristallisationsversuchen gelang es uns mit Hilfe von verdünntem Alkohol (spez. Gew. 0.892) dieses Takoresen in ein α- und ein β-Takoresen zu zerlegen. Im Tacamahac sind 50 % α-Takoresen und 30 % β-Takoresen enthalten.

Das α-Takoresen war in diesem verdünnten Alkohol vollständig unlöslich und schmolz bei 93—95 ° C.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{21}H_{34}O$:
C = 83.43	83.44 %
H = 11.12	11.25 %

Das in verdünntem Alkohol lösliche β-Takoresen schmolz bei 82 ° C. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:
C = 80.92	81.08 %
H = 11.44	11.71 %

Bei der Lösung des Rohharzes in Äther hinterblieb ein ätherunlöslicher Teil, den wir, nachdem er auch mit Alkohol erschöpft war, mit Wasser auszogen. Es resultierte eine trübe schleimige Lösung, die leicht rotgelb gefärbt war. In Alkohol eingegossen, fiel ein schmutzig-gelber bis braungelber Niederschlag, der getrocknet eine

krümelige klebrige Masse darstellte, die auf dem Platinblech verbrannt einen an Caramel erinnernden Geruch wahrnehmen ließ und deren sonstige Reaktionen auf ein Gummi hindeuteten. Um die Gummilösung klar zu erhalten, behandelten wir dieselbe mit Tierkohle. So gelang es uns nach wiederholtem, möglichst beschleunigtem Filtrieren, eine klare Lösung zu erzielen, die nur noch leicht gelblich gefärbt war. Durch häufiges Fällen des Gummis mit absolutem Alkohol erhielten wir dasselbe endlich als ein reinweißes Pulver, geruch- und geschmacklos. Es war in Wasser leicht löslich und hinterließ auf dem Platinblech eine weiße Asche von stark alkalischer Reaktion. Bei näherer Untersuchung konnten wir in der Asche Calcium, jedoch kein Magnesium nachweisen. Der Gummigehalt beträgt 3 %.

Von den Reagentien, die wir auf eine 2 %ige Lösung des Gummis einwirken ließen, zeigten nur die folgenden eine mehr oder minder beachtenswerte Reaktion:

Essigsaures Blei	milchige Trübung,
Bleiessig	starke Fällung,
Alkohol + Salzsäure	starke Fällung,
Eisenchlorid	flockige Abscheidung,
Fehlingsche Lösung in der Kälte:	Verdickung ohne Reduktion,
Boraxlösung	schwache Verdickung,
Oxalsaures Ammon	starke Trübung,
Eindampfen mit verdünnten Säuren:	Zuckerbildung, Fehlingsche Lösung wird reduziert.

Die direkte Kalkbestimmung mit Ammonoxalat ergab 4.01 % CaO resp. 2.86 % Ca.

Die Aschenbestimmung ergab 4.15 %. Die Kalkbestimmung in in der Asche ergab 4.06 % CaO = 2.88 % Ca und 4.10 % CaO = 2.91 % Ca.

Um nun die Säure des Gummis rein darzustellen, säuerten wir die Gummilösung mit HCl an und fällten diese Lösung durch Eingießen in starken Alkohol. So erhielten wir einen rein weißen flockigen Niederschlag, den wir durch wiederholtes Auflösen und erneutes Ausfällen reinigten. Nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol und Trocknen im Exsiccator an der Luftpumpe erhielten wir ein rein weißes, aschefreies Pulver, ohne Geruch und Geschmack. In Wasser quoll es nur noch gallertartig auf und löste sich erst vollkommen bei Zusatz von etwas Kali- oder Natronlauge.

Die Analyse der über H_2SO_4 getrockneten Substanz ergab:

Gefunden (Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$:
C = 44.49	44.44 %
H = 6.04	6.17 %

Bei der Destillation mit Wasserdampf erhielten wir etwa 3 % eines gelben ätherischen Öles, dessen Geruch nur ganz entfernt an den der typischen Elemiharze, mehr an Kampfer und Terpentin erinnerte. Die Hauptmenge des Öles destillierte zwischen 170—175° als ein farbloses Öl über, während zwischen 175 und 210° der Rest des Öles als dunkler gefärbter Anteil überging, dem ein etwas brenzlicher Geruch anhaftete. Beim Erwärmen des bei 170° übergehenden Anteiles mit konzentrierter H_2SO_4 färbte sich letztere rot.

Sowohl das Filtrat der Säurefällungen, wie das über dem Harzkörper stehende Wasser bei der Öldestillation zeigten eine intensive Gelbfärbung und einen bitteren Geschmack. Wir dampften deshalb nach Neutralisation der schwach salzsauren Lösung mit Na_2CO_3 die Lösungen ein. Die konzentrierte Lösung gab mit Eisenchlorid eine graugelbe, flockige Fällung, auf Zusatz von Bleiessig einen weißen Niederschlag, mit Gerbsäurelösung eine flockige Abscheidung. Beim weiteren Eindampfen schied der Bitterstoff sich als eine rotbraune, extraktartige Masse ab, die in Alkohol und Wasser vollkommen, in Äther nur wenig löslich war. Es gelang uns nicht, aus dieser Masse einen kristallinischen Körper zu erhalten. Die wässerige Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung stark.

In 100 Teilen der Droge waren enthalten: Gummi 3 %, Tacamahinsäure $^1/_2$ %, Tacamaholsäure $^1/_2$ %, Ätherisches Öl 3 %, α-Takoresen 50 %, β-Takoresen 30 %, Bitterstoff $^1/_2$ % Verunreinigungen 10 %.

Das echte Tacamahac des Handels ist also durch einen sehr hohen Resengehalt und das Vorhandensein von Gummi charakterisiert.

Das Tacamahac gehört demnach nicht zur Elemigruppe. Es mag vorläufig in die Boswellia-Gruppe der Resenharze, Abteilung Burseraceenharze, eingereiht werden.

β) Echte Harze.

Diese zweite Gruppe umfaßt die keinen Gummi enthaltenden Burseraceen-Harze.

6. Elemi.

Unter diesem Namen werden sehr viele Harze zusammengefaßt.

Elemi war dadurch von jeher interessant, daß aus ihm schon sehr frühzeitig kristallisierte Produkte isoliert wurden (vgl. S. 89 u. 103). Denn das Arbol a breaharz, aus dem bereits Bonastre (s. oben

27*

S. 103) ein krist. Sous-résine erhielt und das Baup krist. Bréine lieferte, ist nichts anderes als Manila-Elemi.[1])

Diese kristallisierten Produkte sind dann von Rose[2]), Hess[3]), Johnston[4]), Baup[5]), Flückiger[6]), Buri[7]), Hesse[8]) studiert, ganz besonders aber von Vesterberg[9]), sehr sorgfältig untersucht worden. Der von Baup mit dem Namen Amyrin belegte Körper, der die verschiedensten Formeln erhielt (Rose: $C_{20}H_{32}O$, $C_{40}H_{66}O$, $C_{40}H_{68}O$, Hess und Johnston: $C_{40}H_{66}O$, Buri: $C_{25}H_{42}O$, Hesse: $C_{47}H_{76}(OH)_2$), wurde von Vesterberg als ein Gemisch zweier Substanzen erkannt, die derselbe als zwei isomere einwertige Alkohole der Formel $C_{30}H_{49} \cdot OH$ erkannte und α-Amyrin und β-Amyrin nannte. Beide drehen rechts, α-Amyrin schmilzt bei 180 – 181°, β-Amyrin bei 193—194°. Beide stehen sowohl zu den Cholesterinen wie den Terpenen in Beziehung (s. oben S. 167 u. 169).

Sie sind als Harzalkohole oder Resinole zu betrachten. Baups Brein scheint nach Vesterberg[10]) ein zweiwertiger Harzalkohol der Formel $C_{30}H_{48}(OH)_2$ in unreiner Form gewesen zu sein (s. unten S. 459). Als was wir dagegen Baups Bryoïdin und Breïdin, sowie Buris Elemisäure zu betrachten haben, ist noch zweifelhaft. Buri giebt der Elemisäure die Formel $C_{35}H_{46}O_4$, Flückiger dem Bryoïdin die Formel $C_{20}H_{38}O_3$.

Das Amyrin zeigt, trotzdem es Hydroxyl enthält, die Eigenschaft in Alkalien unlöslich zu sein, verhält sich also in dieser Beziehung wie ein Resen. Ganz das Gleiche beobachtet man bei dem Gurjuresinol. Das ätherische Öl des Manila Elemi enthält nach Wallach[11]) d-Phellandren dann reichlich Dipenten; ferner Polyterpene und sauerstoffhaltige Produkte.

Auch andere Elemiarten sind studiert worden, so von Stenhouse und Groves[12]) ein Icicaharz aus British Guyana, von Wallach[13]) ein brasilianisches Elemi, von Baup[14]) ein Amyrisharz, von Scribe[15]) ein Icicaharz. Auch hier bleibt zweifelhaft, was Scribes Brean und Icican und Stenhouses Icacin ist und ob dieselben Beziehungen zum Amyrin besitzen.

Endlich sind auch (z. B. von Laurent) einige Animes, die vielleicht auch zur Elemigruppe gehören, untersucht worden.

---

[1]) Die Literatur ist vorn in der historischen Einleitung mitgeteilt.

[2]) Liebigs Ann. 12 (1835), S. 191. 11, S. 307. 32 (1839), S. 297.

[3]) Liebigs Ann. 29 (1839), S. 137.

[4]) Liebigs Ann. 44 (1842), S. 338.

[5]) Journ. pr. Chem. 55, S. 83.

[6]) Neues Rep. f. Pharm. 24 (1875), S. 220.

[7]) Ebenda 25 (1876), S. 193.

[8]) Liebigs Ann. 192 (1878), S. 180.

[9]) Ber. d. d. chem. Ges. 20 (1887), S. 1242 und Kemiska studier etc. s. oben S. 180, bei Vesterberg eine kritische Darstellung der älteren Literatur.

[10]) Ber. d. chem. Ges. 39, 2467 (1906).

[11]) Liebigs Ann. 246 und 252 weitere Angaben in Schimmels Berichten 1896.

[12]) Liebigs Ann. 180 (1876), S. 254.

[13]) Liebigs Ann. 250 (1889), S. 103.

[14]) Ann. chim. phys. 31 (1826), p. 108.

[15]) Liebigs Ann. 52 (1884), S. 405.

Die Elemis[1]) lassen sich schon unter dem Mikroskop in zwei große Klassen trennen, in solche, die keinerlei Kristallbildungen erkennen lassen und solche, die Kristalle enthalten. Letztere treten besonders dann sehr deutlich hervor, wenn man zu der Probe unter dem Deckglase etwas Alkohol zufließen läßt.

Ich habe ein ziemlich umfangreiches Material mikroskopisch geprüft.

A. Elemisorten mit kristallinischen Bestandteilen.

*1. Weiches Manila-Elemi, Handelsmuster 1901, von der Firma Haaf in Bern bezogen. Dasselbe hatte terpentinartige Konsistenz, starken, jedoch angenehmen Geruch nach Dill, Zitronenöl und Terpentin. Es war nur wenig mit Pflanzenresten verunreinigt.

*2. Hartes Manila-Elemi, Handelsmuster 1901, von derselben Firma. Zusammenhängende, immer noch halbweiche Brocken mit denselben Eigenschaften, wie das vorige, jedoch sehr stark mit Pflanzenteilen, Palmblattfragmenten etc. verunreinigt. Es scheint mit dem vorigen nahe verwandt zu sein.

*3. Elemi von Canarium commune aus Buitenzorg, gesammelt von Treub in Java (1900). Stark mit Rindenteilchen verunreinigte Brocken, mit weißem kreidigen Bruch und Geruch nach Dill, Zitronenöl und Terpentin.

*4. Afrikanisches Elemi aus Kamerun von Worlée in Hamburg. Schwarz gefärbte, terpentinartige, stark mit Erde, Pflanzenresten etc. verunreinigte Masse. Der Geruch ist ähnlich dem des Manila-Elemi, jedoch haftet dem Harze ein unangenehmer Nebengeruch an.

*5. Yucatan-Elemi von Caesar & Loretz in Halle. Große gelbe, auf der Oberseite gewölbte Stücke, welche außen mit einer weißen Schicht bedeckt sind. Der Bruch ist gelb und durchscheinend. Der Geruch angenehm an Fenchel, Zitronenöl und Terpentin erinnernd.

*6. Brasilianisches Elemi von Protium heptaphyllum March (Almessega branca) durch Peckolt in Rio de Janeiro. Bohnengroße, außen braune, innen weiße Brocken, mit zahlreichen eingeschlossenen Rindenteilchen. Der Geruch ist sehr schwach, der Bruch kreidig.

7. Ein mit der Bezeichnung „Resina Caricari" versehenes Harz. Dasselbe ist in Pisangblätter eingewickelt. Die äußere Schicht ist ziemlich hart, während die innere halbweich ist. Die Färbung desselben ist grünlichgelb. Der Geruch erinnert an Zitronenöl und Terpentin. Stammt aus Brasilien (brasilianische Ausstellung in Berlin 1896).

---

[1]) Über die noch ziemlich unsichere Abstammung der Elemis, vgl. Flückiger-Hanbury, Pharmacographia, Vogl, Kommentar z. österr. Pharmak. 1892. Symes, Notes on branzilian Drugs. Yearbook pharm. 1882. Über die Analyse der Elemis, vgl. K. Dieterich, Über Elemi und verwandte Harze incl. Protium (Almessega) Elemi. Pharm. Zeit. 1899 und Analyse der Harze.

Die mit einem * versehenen Sorten sind von uns (vgl. unten) genauer studiert worden.

8. Eine in Hanflappen gewickelte, mit Bast umschlungene Sorte mit der Bezeichnung „Resina Carana du Protium Carana" versehen, dieselbe hat dieselben Eigenschaften wie 7. Stammt von San Fernando de Atapa, ges. durch M. Gaillard (von Perrot in Paris erhalten).
9. Eine in Pisangblätter eingeschlagene, weiche Masse mit intensivem, aromatischem Geruch, von grünlichbrauner Farbe mit der Bezeichnung „Elemi". Stammt aus Brasilien.
10. Ein halbweiches Elemi von Worlée in Hamburg von gelblichweißer Farbe starkem, aromatischem Geruch nach Terpentin, Zitronenöl und Fenchel.
11. Ostindisches Elemi der Sammlung.[1]) Bestehend aus gelblichen, weißbestäubten Stücken, mit schwachem, an Olibanum erinnerndem Geruch. Die Bruchfläche ist gelb durchscheinend (wird von Canarium zephyrinum abgeleitet).
12. Vera-Cruz-Elemi der Sammlung, gelblichweiße Stücke, mit vorwiegend zitronenölartigem Geruche, Bruch durchscheinend, läßt gelbe und weiße Schichtung erkennen (wird angeblich von Amyris elemifera gesammelt).
*13. Elemi von Canarium commune aus Indien, gesammelt von Tschirch (1889) in Java. Dasselbe besteht aus weißen unregelmäßigen Brocken mit eingesprengten Holz- und Rindenteilchen. Der Geruch ist schwach aromatisch.
14. Elemi, bez. „von Canarium Mehenbetheni" aus der Sammlung. Braune, durchscheinende, unregelmäßige Stücke, mit schwachem Geruch und glasigem Bruch.
15. Ostafrikanisches Elemi, Luban Matti aus der Sammlung bez. „von Boswellia Freriana". Gelbweiße, außen graubestäubte, unregelmäßige Stücke, mit vorwiegend terpentin- und zitronenölartigem Geruch.
16. Elemi von Canarium edule aus der Flückiger-Sammlung durch M. Collins (1870). Braungefärbte Stücke mit schwachem, aromatischem Geruch.
17. Altes Manila-Elemi aus der K. K. Hofapotheke in Wien von Prof. von Vogl. Dasselbe stellt eine gelbe, undurchsichtige, ziemlich harte Masse dar, welche auf dem Bruche weißlich ist. Der aromatische Geruch erinnert an Terpentin und Zitronenöl.
18. Elemi indicum von Prof. von Vogl. Harte, gelbe, undurchsichtige Stücke, mit muscheligem Bruch und schwachem Geruch. Diese Sorte kommt nach Angabe des Herrn Prof. v. Vogl im Handel nicht mehr vor.
19. Elemi americanum bez. von Icica Icicariba aus der Sammlung. Harte, gelbe, undurchsichtige Brocken. Geruch nach Macis und Zitronenöl.
20. Elemi americanum elect. aus der Wiener Sammlung von derselben Beschaffenheit wie die vorige Sorte.
21. Elemi mexicanum bez. von Amyris elemifera aus der Wiener Sammlung Braunschwarze, undurchsichtige Stücke, mit schwachem, aromatischem Geruch und glasigem Bruch.
22. Manila-Elemi hart aus der Wiener Sammlung. Weißlichgelbe, undurchsichtige Stücke mit schwachem Geruch und durchscheinendem Bruche.
23. Hartes Elemi aus der Sammlung. Gelbweiße Stücke mit gelbem glasigem Bruche und schwachem Geruch nach Macis.

[1]) Unter „Sammlung" ist die Sammlung des pharmazeutischen Institutes Bern verstanden.

24. Elemi hart von derselben Beschaffenheit wie das vorige.

25. Vera-Cruz-Elemi aus der Sammlung. Gelbe Stücke mit schwarzen Einsprengungen. Der Bruch ist teils glasig, teils muschelig. Der an Terpentinöl erinnernde Geruch ist ziemlich schwach.

26. Weiches Manila-Elemi von Worlée in Hamburg 1901. Gelblichweiße, wenig verunreinigte Masse von Terpentinkonsistenz und starkem, aromatischem Geruch nach Dill, Macis und Zitronenöl.

27. Weiches Yucatan-Elemi von K. Dieterich. Gelblichweiße, stark aromatisch riechende Masse, mit vorwiegendem Geruch nach Dill, Zitronenöl und Macis.

28. Brasilianisches Elemi bez. von einer Icica-Spezies aus der Straßburger Sammlung. Dasselbe ist in Pisangblätter gewickelt. Es besitzt einen sehr schwachen Geruch nach Terpentin. Außen harte, spröde, innen zähe Masse, stark mit Rindenstückchen verunreinigt.

29. Brasilianisches Elemi bez. von einer Icica-Spezies aus der Straßburger Sammlung. Gelbe, undurchsichtige Stücke von durchsichtigen Adern durchzogen, mit schwachem, terpentinähnlichem Geruch.

30. Elemi aus Französisch-Guyana von Icica Icicariba von Prof. Schaer. Weißlichgelbe, undurchsichtige mit schwarzen Einsprengungen durchsetzte Brocken, von schwachem Geruch nach Fenchel, Terpentin und Zitronenöl (wird auch von Icica viridiflora abgeleitet).

31. Elemi von Mauritius bez. von Colophonia mauritiana DC., von Prof. Schaer. Gelblichweiße, undurchsichtige Stücke, mit Geruch nach Terpentin, Macis und Zitronenöl, und muscheligem Bruch. Gelbe und rötlichgelbe, durchsichtige, wenig verunreinigte Brocken mit durchsichtigem Bruch und schwachem zitronenölähnlichem Geruch.

32. Luban Matti-Elemi (Somaliküste) bezw. von Boswellia Freriana von Prof. Schaer.

33. Elemi aus Zentralamerika (Hamburg 1878) aus der Straßburger Sammlung. Gelbe, undurchsichtige, von weißen Adern durchzogene Brocken mit zahlreichen, eingesprengten Rindenstückchen. Der Geruch erinnert an Zitronenöl und Terpentin. Auf dem Bruche wechseln durchsichtige mit undurchsichtigen Partien.

34. Elemi aus Para ans der Straßburger Sammlung. Weiche, terpentinartige, weißliche Masse mit harten, gelben, durchsichtigen Brocken vermischt. Der stark aromatische Geruch erinnert vorwiegend an Dill und Terpentin.

35. Protium Elemi bez. von Protium heptaphyllum aus der Berner Sammlung. Gelbe, undurchsichtige Brocken mit muscheligem Bruch und Geruch nach Macis und Zitronenöl.

35a. Harz aus einer Fackel der Eingeborenen von Celebes, aus der Sammlung. Die Fackel wurde von den Herren Sarasin aus Celebes mitgebracht. Sie enthielt in einer Pisangblatthülle etwa ein Kilogramm Harz und war langgestreckt-keulenförmig. Das Harz bildete weiße oder gelbe opake Stücke, welche durch eingeschlossene Rindenteilchen verunreinigt sind. Der Bruch ist kreidig, der Geruch aromatisch Zahlreiche Kristallnadeln sind bei mikroskopischer Untersuchung sichtbar. Das Harz dürfte auch von einem Canarium stammen.

B. Elemisorten die unter dem Mikroskope amorph erscheinen.

36. Harz von Canarium strictum, 1878, aus der Wiener Sammlung. Schwarze Stücke mit durchsichtigen, gelben Einsprengungen. Der Geruch ist sehr schwach und der Bruch glasig.
37. Resina caranae aus der Straßburger Sammlung. Braune, weißgestäubte Brocken mit glänzender Bruchfläche und schwachem, aromatischem Geruch.
38. Balmalidan (von Gehe & Co.). Gelbe, durchsichtige, fast geruchlose Stücke.
39. Kikekunemalo (von Gehe & Co.). Schwarze, weißbestäubte Brocken mit schwarzem, glänzendem Bruche, fast geruchlos.
40. Elemi hart (bezeichnet Handelsware) aus der Geheschen Sammlung. Braungelbe, weißbestäubte Brocken mit durchscheinendem Bruche und olibanumartigem Geruche.
41. Jutuicisica (aus der Geheschen Sammlung). Braunschwarze Stücke mit glänzendem Bruche und sehr schwachem aromatischem Geruche.
42. Hartes Manila-Elemi (von K. Dieterich). Braunschwarze Stücke, welche stark mit Rinden- und Holzteilchen verunreinigt sind. Der Geruch ist schwach pfefferartig.
43. Hartes Elemi aus der Dieterichschen Sammlung. Erbsengroße Körner von gelblicher Farbe und mit schwachem Geruch nach Olibanum.
44. Elemi aus Brasilien von einer Icicaart aus der Straßburger Sammlung stammend. Gelbe, durchsichtige Stücke, wenig verunreinigt, mit angenehmem aromatischem Geruch nach Dill, Terpentin und Zitronenöl.
45. Elemi aus Mexiko bez. von Icica Carana. Grünliche, undurchsichtige Brocken mit ausgesprochenem Fenchelgeruch.
46. Luban-Matti-Elemi bez. von Boswellia Freriana (Somaliküste) aus der Straßburger Sammlung. Gelblichweiße, undurchsichtige Stücke. Auf dem Bruche wechseln undurchsichtige mit durchsichtigen Partien. Der Geruch ist vorwiegend dillartig.

Überschauen wir die vorliegende Tabelle, so läst sich folgendes daraus abstrahieren. Alle Elemis stammen von Burseraceen bezw. Rutaceen. Das Manila-Elemi ist ein Canarium-Elemi, das brasilianische ein Protium-Elemi, das Yucatan-Elemi ein Amyris-Elemi, das jetzt im Handel befindliche ostafrikanische vielleicht auch ein Canarium-Elemi, das frühere ostafrikanische ein Boswellia-Elemi.

Vorwiegend kommt Canarium commune L. in Betracht, dann Canarium Mehenbetheni, edule, strictum, zephyrinum u. a. Das Manila-Elemi stammt von Canarium commune. Nahe verwandt mit Canarium L. ist die Gattung Protium Burm., zu der jetzt Amyris (z. T.) und Icica hinzugezogen werden. Diese beiden Burseraceen-Gattungen Canarium und Protium können also als die eigentlichen Elemigattungen par excellence betrachtet werden. Ihnen schließt sich die zentralamerikanische Rutaceengattung Amyris (P. Br.) L. an. Zwischen

Canarium und Protium steht im System die Gattung Tetragastris Gärtn. (Hedwigia Sw.). Mit Canarium verwandt ist die Gattung Pachylobus mit der Sectio Dacryodes. Die Boswellia-Elemis und die Bursera-Elemis stehen abseits und nähern sich den Weihraucharten. Zu den Bursera-Elemis gehört das Ocumé-Elemi und das sogen. Gomartharz (von Bursera gummifera) aus Martinique. Am anderen Ende der Burseraceenharze stehen dann die Myrrhen der Gattung Commiphora Jacq. (Balsamea Gleditsch, Balsamodendron Kunth).

Auch die Produkte der Guttiferengattung Calophyllum können wir nicht wohl zu den Elemis rechnen. Sie werden am besten unter dem Namen Tacamahac abgetrennt. Über die Herkunft des echten Animeharzes herrscht noch Dunkel.

Als Elemis im engeren Sinne sollen nur diejenigen Harzprodukte betrachtet werden, welche Amyrin enthalten. Es darf als sehr merkwürdig betrachtet werden, daß dieser Körper resp. das Körpergemisch, das den Namen Amyrin trägt, in den Harzprodukten nicht nur verschiedener Gattungen, sondern sogar verschiedener Familien vorkommt.

Die beiden Manila-Elemis dürfen wir auf eine Art beziehen, nämlich auf Canarium[1]) commune L. eine Burseracee. Das afrikanische Elemi ist seiner Provenienz nach unbekannt, zeigt aber viel Ähnlichkeit mit dem Manila-Elemi. Das brasilianische Elemi ist seiner Provenienz nach bekannt. Es wird von Protium[2]) heptaphyllum resp. Varietäten dieser Pflanze (var. brasiliense, var. venenosum etc.) gewonnen, d. h. also von einer mit Canarium nahe verwandten Burseraceengattung. Keinesfalls von einem Canarium stammt das amerikanische Yucatan-Elemi. Es wird übereinstimmend von einer Amyris, also einer Rutaceengattung abgeleitet. Die Gattung Amyris fehlt im tropischen Asien, die Gattung Canarium im tropischen Amerika, speziell Mittelamerika. Amyrisarten finden sich in Zentralamerika, auf den Antillen, sowie in den angrenzenden Gebieten von Texas, Florida, Columbien, Ecuador. Canarium ist eine Gattung, die in den Tropenländern der alten Welt, speziell im tropischen Asien einheimisch ist. Trotzdem also die beiden Elemis bestimmt zwei verschiedenen Familien zugehören, enthalten sie doch dasselbe Amyrin und auch dieses läßt sich in ein α- und β-Amyrin zerlegen. Das

[1]) Canarium L. = Pimelia Lour., Colophonia Commers. Canariopsis Blume, Pachylobus Don, Nanarium Rumpf, Souraya L. March., Santivia Blume, Trigonoschlamys Hook. Fil. Santiriopsis Engl., Dacryodes Vahl.

[2]) Protium Burm. = Tingulonga Rumph., Icica Aubl., Marignia Comm., Amyris Willd. ex parte, Dammara Gärtn., Icicopsis Engl.

legt nun die Frage nahe, ob man nicht die Amyrin enthaltenden Elemis als eine besondere Abteilung der Elemis, als die Elemis par excellence bezeichnen könne. Ich werde dies tun und als eigentliche Elemis im engeren Sinne nur die Amyrin oder einen verwandten Körper enthaltenden Elemis betrachten.

Zu diesen scheint nun außer den bei mikroskopischer Betrachtung kristallinisch erscheinenden anderen Canarium-Harzen, z. B. dem ostindischen Elemi (angeblich von C. zephyrinum) und dem Harze von Canarium Mehenbetheni, deren Stammpflanzen zum mindesten Canarium commune sehr nahestehen,[1]) dem Dammar itam, d. h. schwarzem D. (wohl von Canarium strictum, legitimum und rostratum) und einigen Protium-Harzen, zu denen wohl auch das Elemi von Rio gehört (Icica Icicariba wird als Stammpflanze genannt) und zahlreichen „Icica"-Harzen z. B. dem angeblich von Icica viridiflora stammenden kristallin. Elemi von Guyana, ferner dem aus Gabon exportierten Ocumé-Elemi (vielleicht von einer Bursera-Art) und dem aus Martinique und Guadeloupe stammenden kristallinischen Gomartharze[2]) (von Bursera gummifera) auch das Conimaharz zu gehören, welches, wie Stenhouse und Groves fanden,[3]) einen amyrinartigen Körper, das Icacin enthält. Dies Icacin ist allerdings nicht mit dem Amyrin identisch, denn Stenhouse und Groves fanden:

C =	85.71	85.62	85.71 %
H =	11.64	11.94	11.89 %

Es scheint aber damit nahe verwandt zu sein. Das Conimaharz (Hyawaharz) stammt bestimmt von einem Protium. Icica heptaphylla Aubl. wird als Stammpflanze angegeben.[4]) Icica Aubl. wird aber jetzt zu Protium gezogen.

Die Elemis wurden von mir in Gemeinschaft mit den Herren Cremer, Saal und Reutter[5]) untersucht.

[1]) Bentley und Trimen betrachten (Medic. Plants. p. 127) Canarium Mehenbetheni Gärtn. und C. zephyrinum Miqu. als Synonyma von C. commune L.

[2]) Gomart, richtiger wohl Gommart von Gommier, dem Namen von Bursera gummifera (in Jamaica Birch-Tree).

[3]) Ann. d. Chem. 180, S. 255.

[4]) Vgl. Ernst, Venezuela 1886, S. 285.

[5]) Tschirch und Cremer, Über Elemi, Arch. d. Ph. 1902, S. 293. Tschirch und Saal, Über das Carana-Elemi von Protium Carana (Humb.) L. March, Arch. d. Ph. 1903, S. 149 und Über Tacamahaca-Elemi, ebenda 1904, S. 352. Tschirch und Saal, Über das Colophonia-Elemi von Colophonia Mauritiana. Arch. d. Ph. 1904, S. 348, auch Pharm. Journ. and Transact. 1904. April. Tschirch und Reutter, Über das Caricari-Elemi, Arch. d. Ph. 1904. S. 117. Vgl. auch Tschirch und Saal, Allgem. Betrachtungen über die Harze der Elemigruppe, Arch. d. Pharm 1904, S. 366.

Die eigentlichen Elemis.

Die Methode, welche — einheitlich — bei der Untersuchung aller Elemis angewendet wurde, war folgende. Das Material wurde in Äther gelöst, die Lösung filtriert und dann zunächst mit Ammonkarbonatlösung (1 %) solange ausgeschüttelt, bis das Abgelassene mit Salzsäure nichts mehr fallen ließ, dann — um das Ammon zu entfernen — mit Wasser durchzogen. Darauf wurde mit Sodalösung (1 %) solange ausgeschüttelt bis das Abgelassene mit Salzsäure nichts mehr fallen ließ und endlich das Ausschütteln mit Kalihydratlösung (1 %) fortgesetzt. Waren alle Harzsäuren entfernt, so wurde mit Wasser durchzogen, der Äther aus der zurückgebliebenen Harzlösung abgezogen, und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging das ätherische Öl über, in dem über dem Harzkuchen stehenden Wasser war der Bitterstoff und das Bryoïdin gelöst — letzteres konnte daraus ohne Schwierigkeit isoliert werden, wurde aber für gewöhnlich direkt aus der Droge durch Auskochen mit Wasser dargestellt — und am Boden des Gefäßes befand sich der Harzkuchen. Letzterer enthält das Amyrin und das Resen, die beide in Alkalien, auch Alkalihydraten unlöslich sind. Da das Amyrin in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist, kristallisiert es aus der heißen alkoholischen Lösung aus, das Eleresen bleibt in Lösung. Es ist in Alkohol leicht löslich. Daher sind, wenn man die Behandlung mit kaltem Alkohol wiederholt, beide leicht zu trennen, das Amyrin zudem durch Umkristallisieren aus Ätheralkohol leicht zu reinigen. Es wurde mittelst des Benzoates in α- und β-Amyrin getrennt. Denn es zeigte sich, daß in allen Fällen das zunächst isolierte Amyrin, das durch ein von dem Namen der Droge hergeleitetes Präfix charakterisiert wurde (Manamyrin aus Manilaelemi, Yucamyrin aus Yucatanelemi u. a. m.), trotz seines scharfen Schmelzpunktes, kein einheitlicher Körper war (s. w. u.).

a) Manila-Elemi.

Es darf jetzt als festgestellt betrachtet werden, daß das Manila-Elemi von Canarium commune L. stammt[1]) (siehe weiter unten). Wahrscheinlich verhält sich das weiche Manila-Elemi zum harten, wie der Bordeaux-Terpentin zum Galipot, d. h. das weiche ist der „Terpentin" des Baumes.

[1]) Vgl. auch Dictionary of economic produks of India II p. 95.

Canarium commune wird besonders südlich von Manila im Gebiete von Batangas auf Luzon (Philippinen) zur Harzgewinnung benutzt. Es ist der Arbol a brea, bei den Tagalen Abilo genannte mächtige Baum, dessen Verbreitungsgebiet sich von den Sundainseln und Molukken bis zu den Philippinen erstreckt. In Java wird er vielfach kultiviert. Berühmt ist die Kanarie-Allee im Buitenzorger Botanischen Garten. Auf Celebes werden aus dem Harze Fackeln hergestellt. Bentley und Trimen betrachten Canarium Mehenbetheni Gärtn. und C. zephyrinum Miq. als synonym mit C. commune L.

Canarium führt in dem Siebteile der Bündel sowohl des randständigen Bündelringes wie der markständigen Bündel schizogene Sekretbehälter in großer Zahl.

α) Weiches Manila-Elemi.

Das Produkt kommt jetzt in ziemlich gleichmäßiger Beschaffenheit in Form einer fast weißen, weichen salbenartigen Masse in den Handel. Dieselbe riecht kräftig und angenehm nach Dill, Zitronen und Terpentin.

Das von uns untersuchte Material war mit Rindenteilchen nur wenig vermischt und löste sich vollständig in Äther, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und heißem Alkohol, nur zum Teil in kaltem Alkohol, Petroläther, Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff und 80 % Chloralhydrat.

Konstanten:	Säurezahl direkt	19.6
	„ indirekt	22.4
	Verseifungszahl kalt	29.4
	„ heiß	33.6.

An Ammonkarbonat und Sodalösung gibt die ätherische Lösung nichts ab. 1 % Kalihydrat nimmt 13—16 % eines Säuregemisches auf, aus dessen alkoholischer Lösung die α-Manelemisäure in schönen Kristallen sich abschied. Der Rest war amorph.

Die α-Manelemisäure schmilzt bei 215°. Sie löst sich leicht in Äther, heißem Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton und Toluol, schwerer in kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung reagiert sauer. Sie dreht links $[\alpha]_D = 14° 50' 50''$.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{37}H_{56}O_4$
C = 78.94	78.72 %
H = 10.34	9.93 %

Das Molekulargewicht wurde (Mittel aus 5 Best.) zu 555 gefunden. $C_{37}H_{56}O_4$ verlangt 564.

Säurezahl	dir.	102.6
„	ind.	106.4
Verseifungszahl	kalt	190.4
„	heiß	204.4

Buris Elemisäure war ein anderer Körper oder unreine α-Manelemisäure, denn er fand $C = 77.79$, $H = 10.41$ %.

Das Kalisalz bildet feine Nadeln, ist aber rein nicht zu erhalten. Wird α-Manelemisäure mit Ätzkalilösung im Wasserbade erwärmt, so gesteht die Masse kleisterartig. Man kann die überstehende Lauge abgießen und den Rückstand aus heißem Wasser umkristallisieren. Es bildet dann nach dem Absaugen eine farblose verfilzte Masse, die sich aber schon beim Auswaschen zersetzt. Aus Alkohol lassen sich die Kristalle auch nicht umkristallisieren. Es kristallisiert nur aus alkalischen Lösungen und ist nicht vom überschüssigen Alkali zu trennen. Auch zersetzt es sich schon beim Trocknen über Schwefelsäure.

Der Kaligehalt aus der direkten Titration berechnet, war 6.65 % K. $C_{37}H_{55}KO_4$ enthält 6.48 % K. Durch einstündiges Kochen der Säure mit alkoholischem Kali („heiße Verseifung") wird ein zweites Atom Kali gebunden. Aus der Titration berechnet, ergab sich ein Gehalt von 12.35 % K. Das Dikaliumsalz enthält 12.19 % K. Aus der „Verseifungsflüssigkeit" schied sich die α-Manelemisäure unverändert ab.

Das Silbersalz löst sich in heißem Alkohol. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Es lieferte 15.68 % Ag. $C_{37}H_{55}AgO_4$ verlangt: 16.09 % Ag.

Die Acetyl-α-Manelemisäure kristallisiert in farblosen Kristallschuppen, die bei 205° schmelzen.

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{37}H_{55}O_4$ (CH_3CO)
$C = 77.43$	77.23 %
$H = 9.64$	9.57 %

Die Manelemisäure enthält also ein Hydroxyl und — wie es scheint — ein Carboxyl. Da sie kein Methoxyl enthält, kann man sie formulieren:



$$C_{36}H_{54}O(OH)COOH.$$

Starke Salpetersäure oxydiert die α-Manelemisäure unter gleichzeitiger Bildung von Pikrinsäure zu einem sehr sauerstoffreichen Körper, dessen Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)
$C = 52.91$
$H = 6.69$

Nachdem sich aus der Lösung des Säuregemisches (siehe oben) in Alkohol auch nach Monaten keine Kristalle mehr abschieden, wurde der Rückstand mittelst salzsäurehaltigen Wassers ausgefällt und so gut es ging gereinigt.

Die gereinigte Säure, β-Manelemisäure, löste sich leicht in heißem Alkohol, Äther, Chloroform usw., schwieriger in kaltem Alkohol und Petroläther. Sie schmolz bei 75—76° und war optisch inaktiv.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{44}H_{80}O_4$
C = 78.09	78.57 %
H = 11.52	11.90 %

Die Säure ist einbasisch. Das Kalisalz enthält aus der direkten Titration berechnet 5.88 % K. Berechnet für $C_{44}H_{79}KO_4$: 5.49 % K.

Säurezahl	dir.	89.6
„	ind.	95.2
Verseifungszahl	kalt	112
„	heiß	117.6

Das Harz enthält 8—10 % β-Manelemisäure.

Digeriert man das von den Säuren befreite Harz mehrere Tage mit kaltem Alkohol, so bleibt schließlich eine weiße Masse zurück, die aus Äther-Alkohol in prachtvollen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die bisweilen mehrere Zentimeter lang sind, gewonnen werden kann.

Der Schmelzpunkt dieses Manamyrin genannten Körpers liegt bei 170—171°. Es ist unlöslich in Wasser und Kalilauge, ja selbst schmelzendes Kali wirkt nicht darauf ein. Man erhält den Körper aus der Schmelze wieder mit unverändertem Schmelzpunkt. Er löst sich schwer in kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in heißem Weingeist und den übrigen Lösungsmitteln. Das Harz enthält 20—25 % Manamyrin.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$
C = 84.05	84.51 %
H = 11.81	11.74 %

Dies Manamyrin ist ein Gemenge zweier Amyrine. Die Trennung derselben gelang nicht nach der von Vesterberg angewendeten Methode (Auslesen der Kristalle des Acetatgemenges), auch nicht durch Trennung der Bromacetate, wohl aber mit Hilfe der Benzoate,

da das β-Amyrinbenzoat auch in heißem 80 % Alkohol sehr schwer löslich, ja fast unlöslich, das α-Amyrinbenzoat ziemlich leicht darin löslich ist.

Das Benzoylierungsprodukt wurde daher mit 80 % Alkohol ausgekocht. Der Rückstand wurde aus Ligroin umkristallisiert. Er liefert nach wiederholtem Umkristallisieren das β-Amyrinbenzoat, das prächtig in dünnen quadratischen Blättchen oder derben Kristallaggregaten kristallisiert. Schmelzpunkt 228—229°.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{49}O(C_6H_5CO)$
C = 83.79	83.77 %
H = 10.31	10.19 %

Aus der Lösung kristallisiert zuerst ein wenig mit aufgenommenes β-Benzoat, dann, nachdem dieses abfiltriert, schon ziemlich reines α-Amyrinbenzoat. Dasselbe schmilzt, mehrmals aus Äther-Alkohol umkristallisiert bei 191—192°. Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{49}O.\ (C_6H_5CO)$
C = 83.86	83.77 %
H = 10.38	10.19 %

Aus beiden Amyrinbenzoaten wurden die betr. Amyrine durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Das α-Benzoat, das sich sehr leicht verseifen läßt, liefert das α-Amyrin, das lange, feine, seidenglänzende Nadeln bildet und bei 181° schmilzt. Das β-Benzoat, das sich schwieriger verseifen läßt, liefert das β-Amyrin, das etwas derbere Kristallnadeln bildet und bei 192° schmilzt.

Die Analyse ergab:

		Berechnet	Vesterberg fand	
α-Amyrin	β-Amyrin	für $C_{30}H_{50}O$	α-Amyrin	β-Amyrin
C = 84.38	84.42	84.51	84.47	84.44 %
H = 11.66	11.52	11.74	12.07	12.03 %

Optisches Verhalten der beiden Amyrine (in Benzol):

α-Amyrin: $[\alpha]D = + 91^0\ 36'$, β-Amyrin $[\alpha]D = + 99^0\ 36'$.

Das Bryoïdin wurde zuerst von Baup im Destillationsrückstande bei Gewinnung des ätherischen Öles aufgefunden. Aus der über dem Harzkörper stehenden Lauge kristallisierte der Körper in moosartig vereinigten Nadeln. Das von Baup erwähnte, das Bryoïdin angeblich begleitende Breïdin konnten wir ebensowenig wie Flückiger auffinden. Es ist wohl nur unreines Bryoidïn.

Bryoïdin kann erhalten werden durch Extraktion des Elemis mit schwachem, 22 % Weingeist, Abziehen des Alkohols und vor-

sichtiges Einengen der wässerigen Lösung. Die sich nach 24 Stunden aus der erkalteten Flüssigkeit auf der Oberfläche abscheidenden Kristalle werden unter Hinzufügen von Holzkohle aus heißem 22 % Weingeist umkristallisiert. Sie bilden nunmehr glänzende Prismen, die bei 135.5° schmelzen und sich in den üblichen Harzlösungsmitteln lösen. Bryoïdin ist nicht sauer und optisch inaktiv.

Die Analyse ergab:

(Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{21}H_{42}O_3$
C = 74.04	73.68 %
H = 12.59	12.28 %

Flückiger fand C = 74.21, H = 11.52.

Das Molekulargewicht wurde (Mittel aus 5 Best.) zu 355 gefunden; $C_{21}H_{42}O_3$ verlangt 342.

Manila-Elemi enthält 0.8—1 % Bryoïdin.

Der das Bryoïdin begleitende Bitterstoff war in reiner Form nicht zu erhalten. Dagegen ließ sich aus den wässerigen Auszügen etwas Kochsalz isolieren. Dasselbe gelangt dadurch in das Manila-Elemi, daß (nach Angabe von Worlée in Hamburg) die Chinesen das Elemi, wie sie es von den Sammlern bekommen, auf kochendem (See-?)Wasser schmelzen, um ein gleichmäßigeres Produkt zu erhalten und die Ware bequemer in die Dosen füllen zu können.

Das durch Destillation mit Wasserdampf übergetriebene ätherische Öl hat den charakteristischen dillartigen Elemigeruch. Die Hauptmenge geht bei 170—175° über (spezifisches Gewicht = 0.955). Dies Öl riecht sehr angenehm und ist farblos. Es färbt sich mit konz. H_2SO_4 kirschrot. Zwischen 175 und 210° geht ein dickeres, gelbgefärbtes Öl über, das nach monatelangem Stehen eine kleine Menge farbloser Nadeln abscheidet, die bei 170° schmelzen. Bei höherem Erhitzen geht endlich ein dickflüssiges, brenzlich riechendes Produkt über. Manilaelemi enthält 20—25 % ätherisches Öl.

Nachdem das ätherische Öl, das Amyrin, das Bryoïdin, die freien Harzsäuren und der Bitterstoff entfernt sind, bleibt schließlich eine hellbraun gefärbte schmierige Masse zurück, die auch an heiße Natronlauge fast nichts mehr abgibt. Sie wurde unter Zusatz von Natronlauge mit Dampf behandelt, dann, als die Lauge nicht mehr gefärbt wurde, aus alkoholischer Lösung mittelst salzsäurehaltigen Wassers ausgefällt. Die jedesmalige Fällung wurde in fließendem Wasser durchknetet. Schließlich resultierte eine helle Masse, die ein weißes amorphes, nicht zum Kristallisieren zu bewegendes Pulver lieferte. Das Maneleresen schmolz bei 63—65°, löste sich in allen Harzlösungsmitteln, auch in Petroläther, in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe.

Die Analyse ergab:

(Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{30}O$
C = 79.62	79.65%
H = 13.39	13.27%

Das Harz enthält 30—35 % Maneleresen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß das Manilaelemi ein Resenharz ist. Da nun alle Resenharze sehr widerstandsfähige z. B. gegen Alkalien ganz indifferente Körper sind, muß sich dies Harz vorzüglich zur Lackgrundlage eignen.

β) Hartes Manila-Elemi.

Das harte Manila-Elemi bildet hellgelbliche feste Klumpen, die mit (ca. 20 %) Palmblattfragmenten, Holz- und Rindenstücken verunreinigt und nur im Innern noch etwas weich sind. Es gleicht in seinem Geruche und den Löslichkeitsverhältnissen ganz dem weichen Manila-Elemi.

Konstanten:	Säurezahl direkt	22.4
	„ indirekt	25.2
	Verseifungszahl kalt	30.8
	„ heiß	37.8

Es gelang uns in dem Produkt sämtliche Bestandteile aufzufinden, die wir im weichen Manila-Elemi gefunden hatten, doch enthielt es natürlich sehr viel weniger ätherisches Öl und viel mehr Verunreinigungen. Es enthielt 20—25 % Amyrin, 7—8 % Ätherisches Öl, 1—1.5 % Bryoïdin, 8—9 % α-Manelemisäure, 6—8 % β-Manelemisäure, 30—35 % Maneleresen, 1—2 % Bitterstoff und anorganische Bestandteile, 15—20 % Verunreinigungen.

Die Analysen und Schmelzpunkte der im harten Manila-Elemi gefundenen Körper stimmen mit denen der Bestandteile des weichen Manila-Elemi überein.

α-Manelemisäure. Schmelzpunkt 215°:

Gefunden	Berechnet für $C_{37}H_{56}O_4$
C = 79.27	78.72%
H = 10.37	9.93%

Bryoïdin. Schmelzpunkt 135.5°:

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{42}O_3$
C = 73.96	73.68%
H = 12.41	12.28%

Manamyrin. Schmelzpunkt 170°:

Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$
C = 84.13	84.51 %
H = 11.53	11.74 %

Maneleresen. Schmelzpunkt 75—77°:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{30}O$
C = 80.02	79.65 %
H = 12.93	13.27 %

γ) Harz, gesammelt von Canarium commune.

Es war bisher nicht ganz sicher gewesen, ob das Manila-Elemi wirklich von Canarium commune stammt. Die Frage ließ sich entscheiden. Ich hatte aus Indien 1889 eine kleine Menge von Canarium commune selbst gesammeltes Harz mitgebracht. Dies wurde nun zum Vergleiche herangezogen.

Es zeigte sich, daß es sowohl im Geruche wie in seinen Bestandteilen mit dem harten Manila-Elemi übereinstimmte. Es wurden die beiden für Manila-Elemi besonders charakteristischen Körper daraus in reiner Form isoliert: die α-Manelemisäure und das Manamyrin. Der Schmelzpunkt der beiden Körper lag bei 215° resp. 170—171°.

Dadurch ist nunmehr einwandfrei festgestellt, daß die Vermutung Trimens Canarium commune sei die Stammpflanze des Manila-Elemi richtig war.

b) Afrikanisches Elemi (1901).
(Kamerun-Elemi.)

Die Abstammung des afrikanischen Elemis (Luban Matti) führen Flückiger und Hanbury[1]) unter Berufung auf Kapitän Milles[2]) auf Boswellia freriana Birdwood, einen Baum, welcher westlich von Kap Guardafui bei Bundar Murayah vorkommt, zurück. Das Harz, welches aus Einschnitten in den Stamm in großer Menge austreten soll, wird von den Somalis gesammelt. Es kommt in stalaktitischen Massen von 1—3 Unzen Gewicht und deutlich muscheligem Bruch vor, seine Bruchstücke sind bernsteingelb und durchscheinend. Kristallinische Bestandteile fehlen demselben. Dieses Produkt hat absolut keine Ähnlichkeit mit dem neuerdings im Handel befindlichen, aus Westafrika stammenden, afrikanischen Elemi. Zur

[1]) Jahresbericht der Pharmazie 1874, S. 186.
[2]) Journ. of geogr. V., p. 61 (1872).

Untersuchung stand uns 1 kg dieses von der Firma E. H. Worlée & Comp. in Hamburg uns gütigst überlassenen afrikanischen Elemis zur Verfügung. Dasselbe stammte nach Angabe dieser Firma aus Kamerun. Es war sehr stark verunreinigt, seine Farbe dunkelbraun, was von einem Umschmelzen des Harzes herrührt. Der Geruch war ähnlich dem des weichen Manila-Elemis; jedoch besaß das Harz noch einen undefinierbaren, unangenehmen Nebengeruch. In Afrika (Ghasalquellgebiet, Seengebiet, trop. Westafrika)[1]) kommt eine mit Canarium commune nahe verwandte Art vor, nämlich Canarium Schweinfurthii Engl., deren krist. Harz (Mpáffu) sehr angenehm, schwach fenchelartig riecht. Sollte diese Pflanze vielleicht das neue afrikanische Elemi liefern?

Die Konsistenz des Harzes war terpentinartig. Unter dem Deckglase mit Alkohol behandelt, ließ das Harz zahlreiche Kristallnadeln zurück. Bei dem Auflösen von 1 kg in Äther blieben 250 g Verunreinigungen zurück, die hauptsächlich aus Rindenstückchen, Erde und Steinchen bestanden. Die ätherische Lösung war ziemlich dunkelbraun gefärbt. Nach Verdampfen des Äthers restierte eine bräunliche, honigartige Masse. Das Harz löste sich vollständig in warmem Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, z. T. in Petroläther, kaltem Alkohol und 30%iger Chloralhydratlösung.

Konstanten: Säurezahl direkt 22,4,
„ indirekt 25,2,
Verseifungszahl kalt 33,6,
„ heiß 42,0.

Die im afrikanischen Elemi enthaltene Säure, die Afelemisäure, erwies sich als unauflöslich in Ammoniumkarbonat und Soda. Von Kalihyrat wurde sie gebunden. Es genügten 6 Ausschüttelungen der ätherischen Harzlösung mit 1% Kalilauge, um alle Säure aus 200,0 Harz zu binden. Im rohen Zustande wurde die Säure als braungefärbter Harzklumpen erhalten, der nach der bei Manila-Elemi angegebenen Methode gereinigt wurde. Als Endprodukt blieb ein amorphes, weißes Pulver, das nicht in kristallinischem Zustande zu erhalten war. Die über H_2SO_4 getrocknete Säure schmolz bei 97—98°. Sie löste sich in Alkohol, Äther, Essigäther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Toluol.

Die Droge enthält 8—10% Afelemisäure.

---

[1]) Engler, Pflanzenwelt Ostafrikas B. S. 412.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Im Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{44}H_{90}O_4$
C = 77.44	77.42 %
H = 12.88	13.20 %

Säurezahl direkt 81,2,
„ indirekt 89,6,
Verseifungszahl kalt 100,8,
„ heiß 103,6.

Das Kalisalz, aus der Titration berechnet, enthielt 5,35 % K, das Monokaliumsalz $C_{44}H_{89}KO_4$ verlangt 5,42 % K.

Zur Gewinnung des Afamyrins wurde genau so verfahren, wie bei Manila-Elemi angegeben ist. Das Afamyrin kristallisierte in glänzenden, seidenartigen Kristallnadeln, welche bei 170° schmolzen. Es ist zu 20—25 % in der Droge enthalten.

Der Körper löste sich leicht in Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und warmem Alkohol; schwierig in kaltem Alkohol und Petroläther.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Im Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$
C = 84.47	84.51 %
H = 11.58	11.74 %

Es gelang nicht, im afrikanischen Elemi einen dem Bryoïdin ähnlichen wasserlöslichen Körper nachzuweisen. Wohl aber wurde eine kleine Menge eines Bitterstoffs erhalten, der aber so stark verunreinigt war, daß von einer Untersuchung desselben abgesehen werden mußte.

Das mehrfach durch Auflösen in Alkohol, Ausfällen in HCl-haltigem Wasser und Durchkneten unter fließendem Wasser gereinigte Afeleresen war in trockenem Zustande ein schneeweißes, leichtes, staubiges Pulver von schwachem Geruch und ohne Geschmack. Auch bei diesem Resen verliefen alle Kristallisationsversuche erfolglos. Bei längerem Stehen an der Luft nahm das anfangs weiße Produkt einen gelblichen Farbenton an. Trocken, vor Licht und Luft geschützt, scheint es jedoch seine Farbe nicht zu verändern. Dasselbe schmolz bei 70—73°. Es löst sich leicht in Äther, Essigäther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Alkohol, Toluol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Afeleresen ist zu 40—45 % in der Droge enthalten.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Im Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{50}O_2$
C = 81.43	81.45 %
H = 10.74	11.31 %

Das ätherische Öl, das 15—20 % der Droge ausmacht, wurde nach derselben Methode gewonnen, wie bei den übrigen Elemisorten angegeben ist. Das frisch destillierte Öl ist eine farblose, wasserhelle und leichtbewegliche Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0.953. Die Hauptmenge desselben ging bei 160—175° über. Aus den zwischen 175—200° übergehenden braungefärbten Anteilen schieden sich keine kristallinischen Bestandteile ab. Der Geruch ist dem des Manila-Elemis sehr ähnlich; jedoch haftet dem Öle, ebenso wie dem Harze, ein unangenehmer Nebengeruch an, der wahrscheinlich durch die verschiedenartigen Verunreinigungen bedingt wird. Mit konzentrierter H_2SO_4 erwärmt färbte das Öl sich rot.

c) Mauritius-Elemi von Canarium paniculatum (Lam.) Benth.

Das Harz verdanken wir dem Kurator des Museums der Pharmaceutical Society in London, Herrn Holmes. Es befand sich in der Hanbury Collection und stammt von der Insel Mauritius. Als Stammpflanze war Colophonia mauritiana DC. angegeben. Dies ist ein Synonym von Canarium paniculatum (Lam.) Benth. = Bursera paniculata Lam.

Die der Gattung Colophonia (Syn. für Canarium) angehörigen Bäume enthalten reichlich Balsam und liefern große Mengen von Harz, das meistens technisch verwendet wird. Auch werden die Früchte derjenigen Arten, welche ein dickeres Exokarp besitzen, gegessen, desgleichen die Samen, aus denen auch Öl gepreßt wird. Das Holz wird als Bois de Colophane geschätzt.

Das vorliegende Harz war von gelblich weißer Farbe und harter Konsistenz. Der Geruch erinnerte, wie der anderer Elemiarten an Fenchel Dill und Zitronenöl. Die Masse war von mehr oder weniger großen Teilchen durchsetzt, die rein weiß waren, und sich, unter dem Mikroskop mit kaltem Alkohol behandelt, als ein Haufwerk kleiner Kristallnadeln erwiesen.

Das Harzprodukt war vollständig unlöslich in Wasser, ganz löslich in Äther, warmem Alkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform,

Toluol, nur teilweise löslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff.

Konstanten:	Säurezahl direkt	35.0
	„ indirekt	36.4
	Verseifungszahl kalt	61.6
	„ heiß	64.4

Die durch Ausschütteln mit Ammonkarbonatlösung gewonnene Säure, die α-Isocolelemisäure, war nicht kristallisiert zu erhalten. Sie schmolz bei 120—122° und war optisch inaktiv. Ihre Menge betrug 10 % der Droge.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{37}H_{56}O_4$
C = 78.68	78.72 %
H = 9.82	9.93 %

Durch Ausschütteln mit 1 %iger Sodalösung gewannen wir eine Säure, die Coleleminsäure, die wir aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol kristallisiert erhalten konnten. Die einzelnen Kristalle waren zu Aggregaten vereinigt, deren Durchmesser ca. 5 mm betrug. Nach häufigem Umkristallisieren zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von 215°. Die Säure war optisch inaktiv. Ihre Menge betrug 2 %.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{39}H_{56}O_4$
C = 79.24	79.59 %
H = 9.53	9.52 %

Nachdem sich nach monatelangem Stehen aus den Mutterlaugen der Coleleminsäure keine Kristalle mehr ausschieden, erhielten wir die in den Mutterlaugen noch enthaltene amorphe Säure, die β-Isocolelemisäure, durch Eingießen der alkoholischen Lösung in salzsäurehaltiges Wasser. Nach mehrmaligem Fällen erhielten wir die Säure rein weiß, optisch inaktiv, vom Schmelzpunkt 120°. Ihre Menge betrug 8 %.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{37}H_{56}O_4$
C = 78.66	78.72 %
H = 9.67	9.93 %

Das aus dem Colophonia-Elemi isolierte Amyrin, das Colamyrin, betrug 25—30 %. Es erwies sich als identisch mit dem aus andern

Elemiarten gewonnenen Amyrin. Wir zerlegten es mit Hilfe der Benzoate in ein α- und β-Amyrin, die beide optisch inaktiv waren:

Die Analysenresultate waren folgende:

Amyrin (Schmp. 170°)	α-Amyrin (Schmp. 181°)	β-Amyrin (Schmp. 192°)
C = 84.29	84.70	84.39 %
H = 11.79	11.89	11.59 %

Die Formel $C_{30}H_{50}O$ verlangt: C = 84.51; H = 11.74.

Das bei der Destillation mit Wasserdampf gewonnene ätherische Öl betrug 3 %. Es verhielt sich ganz wie das aus Carana-Elemi gewonnene Öl. Es zeigte auch den eigenartigen an Dill-, Fenchel- und Zitronenöl erinnernden Geruch. Die Hauptmenge des hellgelben Öles destillierte bei fraktionierter Destillation zwischen 170—175° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit über.

Aus dem Destillationsrückstande, der bei der Destillation des ätherischen Öles zurückblieb, schied sich beim Eindampfen eine geringe Menge eines Bitterstoffes aus. Daneben auch ganz geringe Mengen eines weißen kristallinischen Körpers. Der Schmelzpunkt des letzteren betrug nach mehrmaligem Umkristallisieren 136° C. Zur Elementaranalyse reichte die Substanz nicht aus, doch wird es wahrscheinlich Bryoïdin gewesen sein, dessen Schmelzpunkt 135.5° beträgt und das aus der Manila-Elemi in größeren Mengen isoliert wurde. Auch Flückiger fand den Schmelzpunkt des Bryoïdins bei 135.5°, er gab dem Körper die Formel $C_{20}H_{38}O_3$, während Cremer dem Bryoïdin die Formel $C_{21}H_{42}O_3$ zuschreibt.

Nach völliger Entfernung des ätherischen Öles, des Amyrins, des Bitterstoffes, des Bryoïdins und der Säuren aus dem Harze, blieb eine hellbraun gefärbte, terpentinartige Masse zurück. Da sich dieselbe beim Verseifen mit 10 %iger Kalilauge unter Einleiten von Wasserdämpfen völlig indifferent verhielt, lösten wir nach Entfernung der Lauge den Körper in Alkohol und fällten diese Lösung durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser. Die sich ausscheidenden anfangs schwach gelb gefärbten Flocken waren nach wiederholtem Ausfällen rein weiß und aschefrei. Nach dem Trocknen stellten dieselben ein rein weißes Pulver dar, das bei 75—77° schmolz. Alle Versuche, dieses Coleleresen zu kristallisieren, verliefen resultatlos. Das Resen löste sich leicht in Äther, Alkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform, Benzol, Petroläther und Toluol. Es war zu 30—35 % vorhanden.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $(C_{15}H_{24}O)_n$
C = 82.10	81.82 %
H = 10.69	10.91 %

d) Andere Canariumharze.

Der unter dem Namen Black Dammar tree im südlichen Vorderindien bekannte Baum (Kálá dammár) ist Canarium strictum Roxb. Er liefert den indischen Black Dammar,[1]) der im Lande selbst wie Burgunderpech benutzt wird.[2]) Das Harz ist bisher nicht untersucht worden.

Auch das Alribeharz soll von Canarium strictum Roxb. stammen.

Gokal-dhup oder ostindischer Copal ist das Harz von Canarium bengalense Roxb. Es stammt aus Ostindien und wird zu Räucherungen benutzt.

Das Harz von Canarium zephyrinum wird in Ostindien viel gebraucht (ostindisches Elemi). Bei stark verletzten Bäumen tritt es, wie ich in Ceylon sah, als gewaltiger Balsamstrom aus. Es ist sehr aromatisch und durch und durch kristallinisch.

Ferner liefert Harz: Canarium Mülleri,[3]) dann C. Schweinfurthii Engl., deren Harz in Zentralafrika Mpaffu genannt wird (s. S. 435).

e) Tacamahac-Elemi von den Philippinen.

Das untersuchte Harz stammte von H. Worlée in Hamburg. Es war von harter Konsistenz und roch schwach elemiartig, d. h. nach Dill, Fenchel und Zitrone. Es war stark mit Rindenteilchen, Sand und Erde verunreinigt, die sich durch Lösen in Äther abtrennen lassen. Die Provenienz ist unbekannt. Vielleicht stammt es auch von einem Canarium.

Es löste sich vollständig in Äther, Alkohol, Essigäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol, teilweise in kaltem Alkohol, Petroläther, Ligroïn, Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff.

Konstanten:	Säurezahl direkt	35.0
	„ indirekt	36.1
	Verseifungszahl kalt	64.9
	„ heiß	65.5

---

[1]) Auch Canarium rostratum Zipp., C. legitimum Miqu. und andere Canariumarten liefern Dammarsorten, z. B. Dammar Kadjag (Tschirch, Ind. Heil- und Nutzpfl. S. 130).

[2]) Watt, Diction. of. econom. prod. of India II p. 96.

[3]) Ph. J. 1892 p. 15.

Die an Ammoncarbonat gehende Säure, die α-Isotacelemisäure war amorph. Sie wurde durch Fällen mittelst Kalistücken gereinigt. Die farblose Säure schmolz bei 120—121° und war optisch inaktiv. Sie betrug 5% der Droge. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{37}H_{56}O_4$
C = 78.68	78.72%
H = 9.91	9.93%

Konstanten: Säurezahl direkt 101.3
„ indirekt 102.1
Verseifungszahl kalt 191.5
„ heiß 201.3

Der Kaligehalt, aus der direkten Titration berechnet, betrug 6.6% K, $C_{37}H_{55}KO_4$ verlangt 6.48% K. Bei der „Verseifung" wurden 2 K gebunden. Gefunden: 12.32% K, $C_{37}H_{54}K_2O_4$ verlangt: 12.19% K.

An Sodalösung gehen zwei Säuren.

Die erste derselben, die Tacelemisäure kristallisiert aus Methyl-Äthylalkohol in farblosen, derben Prismen, die oft zu Drusen vereinigt sind. Sie löst sich in Äther, warmem Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton und Toluol, weniger leicht in kaltem Alkohol, und ist optisch inaktiv. Sie schmilzt bei 215° und beträgt 2% der Droge.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{37}H_{56}O_4$	Molekulargewicht Gefunden (Mittel aus 5 Analysen)	Molekulargewicht Berechnet für $C_{37}H_{56}O_4$
C = 78.90	78.72%	551	564
H = 9.38	9.93%		

Konstanten: Säurezahl direkt 95.76
„ indirekt 96.88
Verseifungszahl kalt 183.12
heiß 193.76

Aus der Titration berechnet: 6.25% K, $C_{37}H_{55}KO_4$ verlangt 6.48% K. Bei der „Verseifung" wurden 2 K gebunden. Gefunden: 11.92% K, $C_{57}H_{54}K_2O_4$ verlangt: 12.19% K.

Die zweite an Soda gehende Säure, die β-Isotacelemisäure ist amorph. Sie löst sich in allen Harzlösungsmitteln, schmilzt bei 120° und ist optisch inaktiv. Sie beträgt 3% der Droge.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{37}H_{56}O_4$
C = 78.58	78.72%
H = 9.75	9.93%

Der Kaligehalt, aus der Titration berechnet, betrug 6.50% K, $C_{37}H_{55}KO_4$ verlangt 6.48% K. Bei der „Verseifung" wurden 2 K gebunden. Gefunden: 11.92% K, $C_{37}H_{54}K_2O_4$ verlangt 12.19% K.

Das Tacamahacelemi enthält also 3 isomere Harzsäuren, die alle drei die Eigenschaft besitzen, bei der Titration ein Atom, bei der „Verseifung" zwei Atome Alkali zu binden.

Das Tacamyrin, zu 30—35% in der Droge enthalten, kristallisiert in zu dichten Büscheln vereinigten langen Nadeln, die bei 170° schmelzen.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$
C = 84.67	84.51%
H = 11.77	11.74%

Es wurde benzoyliert und die Benzoate getrennt:

α-Amyrinbenzoat Schmp. 191—192°	Berechnet für $C_{30}H_{49}O \cdot (C_6H_5CO)$	β-Amyrinbenzoat Schmp. 228—229°
C = 83.72	83.77	83.54
H = 10.08	10.19	10.02

Daraus wurde abgeschieden:

α-Amyrin	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$	β-Amyrin
C = 84.59	84.51	84.31%
H = 11.61	11.74	11.40%

Als sich aus den Mutterlaugen der Amyrinkristallisationen nichts mehr abschied, wurde der zur Terpentinkonsistenz eingeengte Rückstand mit kaltem Alkohol aufgenommen und die Lösung durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser ausgefällt. Die oft wiederholte Fällung lieferte schließlich ein weißes, amorphes Produkt vom Schmp. 75°, löslich in allen Harzlösungsmitteln, das Taceleresen.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{24}O$
C = 81.73	81.82%
H = 10.62	10.91%

Das Taceleresen beträgt 30—35% der Droge.

Das bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene ätherische Öl (2% der Droge) erinnerte in seinem Geruche nur wenig an die aus den übrigen Elemis gewonnenen Öle. Der Geruch war borneolartig. Schon bei 70° ging etwas Öl über, die Hauptmenge aber destillierte zwischen 170 und 175°. Die höher siedenden Fraktionen (190—195°,

220°) waren gelb und rochen brenzlich. Über 220° ging ein braunes, unangenehm stechend riechendes Öl über.

Der Bitterstoff, aus den Fällungswassern der Harzsäuren dargestellt, gab die üblichen Reaktionen, war aber nicht rein zu erhalten.

Anhang.

Andere Tacamahacsorten mit kristallinischen Bestandteilen.

*1. Ein als Resin. Tacamahaca bezeichnetes Harz aus Ostafrika. Schwarzgraue Stücke, hart, teils von gelblichweißen Schichten durchsetzt, in denen reichlich nadelförmige Kristalle aufzufinden waren.

*2. Bourbon-T. oder Marienbalsam, hasel- bis walnußgroße Stücke, teils schwarzgrau, teils weiß, stark mit Rindenteilen verunreinigt.

3. Ein als Handelsware bezeichnetes T., dem vorigen im Aussehen ähnlich.

*4. Ein von Merck-Darmstadt bezogenes Harz, im Aussehen Nr. 3 gleichend.

*5. Tacamahaca von Worlée-Hamburg, von den Philippinen stammend, ebenfalls schwarzgrau und die charakteristischen hellen kristallinischen Lagen enthaltend.

*6. Tacamahaca von Myrodendron amplexicaule Willd. von Guyana, ein außen schmutzig graues, innen gelb bis weißes Harz harter Konsistenz. (Pariser Ausstellung 1878.)

7. Tacamahaque fine de Madagaskar, ein dunkelgelbes, mattes, undurchsichtiges Harz. (Pariser Ausstellung 1878.)

*8. Résine de gommart von Bursera gummifera, Gouadeloupe, ein schwarzgraues Harz, Nr. 2 gleichend.

*9. Tacamahaca von Calophyllum Tacamahaca aus Réunion, gelbweiße Harzstücke von Walnußgröße, im Innern weiß, angenehm riechend.

10. Resin. Tacamahaca unbestimmter Herkunft, kleine gelbe bis weiße, erbsengroße, oft bis zu grobem Pulver zerfallene Stücke.

*11. Resin. Tacamahaca von Elaphrium tomentosum, Westindien und Süd-Amerika, ein gelbbraunes Harz, in kleinen bohnengroßen Stücken.

*12. Ein als Almeceja bezeichnetes Harz aus Nord-Brasilien von Ingenieur Sampayo daselbst gesammelt. Schwarzgrüne bis weißgelbliche Stücke von schwach aromatischem Geruche.

13. Dem vorigen im Aussehen gleichendes Harz von Elaphrium tomentosum, Mittel-Amerika.

14. Tacamahaca aus Ost-Afrika, im Aussehen ganz Nr. 1 gleich.

Überschauen wir vorliegende Tabelle, so läßt sich folgendes daraus entnehmen:

Alle kristallinischen Tacamahacs sind von dunkler oft schwarzer Farbe, in ihnen finden sich helle Lagen von durch und durch kristallinischer Natur. Der Geruch erinnert schwach an Elemi.

Aus den Harzen die mit einem * bezeichnet sind, konnten wir Amyrin in der charakteristischen Kristallform vom Schmelzpunkt 170—172° isolieren. Die Ursprungsländer dieser Harze sind bezeichnet als Ost-Afrika, Bourbon, Philippinen, Mittel- und Süd-Amerika. Als Stammpflanzen sind erwähnt: Myrodendron amplexicaule Willd., Guyana, — Bursera gummifera, Gouadeloupe — Calophyllum Tacamahaca, Réunion — Elaphrium tomentosum, Westindien und Süd-Amerika.

f) Das brasilianische Protium-Elemi (Almessega-Elemi).

Auch ein Protium-Elemi wurde von uns der Untersuchung unterworfen. Zur Untersuchung wurden uns von Herrn Dr. Peckolt in Rio de Janeiro etwa 70 g Protiumharz gütigst überlassen. Herr Dr. Peckolt hatte diese kleine Menge von einem Waldfäller erhalten, und war es ihm trotz vieler Bemühungen nicht möglich, ein größeres Quantum aufzutreiben, da besagtes Harz selbst dort ziemlich selten erhältlich ist. Im Handel kommt dasselbe nicht vor. Das Harz stammt nach Peckolt[1]) von Almessega branca = „weißer Elemi-Baum“, Protium heptaphyllum March (var. venenosum Engl. und var. brasiliense). Dieser Baum kommt hauptsächlich in den Staaten Goyez, Minas, S. Paulo und Rio de Janeiro vor, scheint aber über Süd- und Mittelamerika verbreitet zu sein. Er wird bis 6 m hoch und liefert ein weißliches Harz. Sein Holz ist wohlriechend und wird zu Möbeln verarbeitet. Protium heptaphyllum enthält nur in der sekundären Rinde große Balsambehälter, nicht in der primären Rinde, im Holz und Mark.[2])

Über die Gewinnungsweise des Harzes teilte mir Herr Dr. Peckolt folgendes mit: „In Betreff der Gewinnungsweise des Harzes habe ich

[1]) Berichte der Pharm. Ges., 1898, S. 438.

[2]) Stempowski, Vergleich. anatom. Unters. etc. Dissert. Bern 1905.

nur wenig befriedigende Berichte erfahren. Der Sammler kommt selten nach Rio und noch seltener bringt er das Harz zum Verkauf, da dasselbe stets an die Geistlichen der Dörfer abgegeben wird, welche es statt Weihrauch in den Kirchen benutzen. Der Waldfäller sagte, daß sie die Almessegabäume bei Fällung des Urwaldes stehen lassen, auf verschiedenen Stellen in die Rinde des Stammes schmale längliche Öffnungen schneiden, nach Beendigung der Fällung der Urwaldstrecke wird das weiche Harz gesammelt und getrocknet. Die Bäume werden dann ebenfalls umgehauen. Auf diese Weise wird nach und nach dieser nützliche Baum zerstört, das Harz jedes Jahr seltener."

Das uns zur Verfügung stehende Harz bestand aus braunen, innen weiß gefärbten, etwa bohnengroßen Stücken. Der Bruch war kreidig; Geruch fehlte fast vollständig. Eine kleine Menge des Harzes, unter dem Deckglase mit Alkohol behandelt, ließ zahlreiche Kristallnadeln zurück. Das Produkt war sehr stark durch eingeschlossene Rindenstückchen verunreinigt, sodaß aus 60.0 Rohharz nur 45.0 gereinigtes Harz erhalten wurden. Es löste sich vollständig in warmem Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Chloroform, Toluol, teilweise in Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff und 80 % iger Chloralhydratlösung.

Konstanten:	Säurezahl direkt	30.8
	„ indirekt	33.6
	Verseifungszahl kalt	50.4
	„ heiß	58.8

Das Protium-Elemi wurde demselben Untersuchungsgange unterworfen, wie die übrigen Elemisorten. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

40,0 des von den Verunreinigungen befreiten Harzes gaben:

12 g Protamyrin, Schmelzpunkt 170—171°,
10 „ Protelemisäure amorph,
15 „ Proteleresen.

Ätherisches Öl und Bitterstoff waren nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Bryoïdin war nicht festzustellen.

Um uns zu überzeugen, ob das aus dem Protium-Elemi erhaltene Amyrin mit demjenigen der anderen Elemiarten identisch sei, analysierten wir dasselbe.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Im Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$
C = 84.42	84.51 %
H = 11.60	11.74 %

Diese Werte stimmen mit den für die übrigen Amyrine gefundenen sehr gut überein, und da auch die Schmelzpunkte gleich sind, so sind diese Körper als identisch zu betrachten.

g) Conimaharz oder Hyawagummi.

Auch das Conimaharz wird von Protium heptaphyllum (Icica heptaphylla Aubl.) abgeleitet. Es enthält das Icacin (s. oben S. 426), welches von Stenhouse und Groves entdeckt wurde[1]) und wohl mit dem Amyrin verwandt, aber, wie es scheint, nicht damit identisch ist, denn die Genannten fanden:

C = 85.71	85.62	85.71 %
H = 11.64	11.94	11.89 %

Amyrin ($C_{30}H_{50}O$) verlangt:

C = 84.51 %
H = 11.74 %

Das ätherische Öl des Conimaharzes enthält das Sesquiterpen Conimen = $C_{15}H_{24}$ (Stenhouse und Groves).

h) Columbisches Tacamahac.

Dies Produkt wird ebenfalls von Protium heptaphyllum (Aubl.) L. March. abgeleitet.

Auch der Cayenneweihrauch, das Olibanum americanum soll von Protium heptaphyllum und von Pr. guianense (Aubl.) L. March. stammen.

i) Acouchinibalsam.

Der Acouchi- oder Acouchini-Balsam Südamerikas wird von Protium Acouchini (Aubl.) L. March. abgeleitet. Er ist ebensowenig wie die vorigen untersucht.

---

1) Lieb. Ann. 180, S. 255.

k) Balsamo di Cicatan.

Diesen sehr wohlriechenden Balsam liefert nach Peckolt das brasilianische Protium divaricatum Engl. (= Cicatan (Ycica antan) Paú de breo, Pechbaum).

l) Caricari-Elemi.

Auf der brasilianischen Ausstellung in Berlin 1886 befand sich ein in Pisangblätter eingehülltes Harz, welches als „Caricari“ bezeichnet war. Dasselbe ist damals in meinen Besitz gekommen. Es stammt wohl von einer Protium-Art.

Es bildet eine außen erhärtete, innen weiche gelbgrünliche Masse von sehr angenehmem Geruche nach Elemi. Unter dem Mikroskope erweist es sich durch und durch kristallinisch.

Es löst sich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Toluol vollständig, in Essigäther, Benzol, Aceton, 80 % Chloralhydrat fast vollständig, nur zum Teil in Petroläther, Methyl- und Äthylalkohol.

Konstanten:	Säurezahl direkt	27.0
	„ indirekt	27.5
	Verseifungszahl kalt	57.5
	„ heiß	61.3

Es enthält zunächst eine an Ammonkarbonat gehende Harzsäure, die Isocarieleminsäure, die bei 75—76° schmilzt und sich in den üblichen Harzlösungsmitteln löst. Sie bildet 5 % der Droge.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{39}H_{56}O_4$
C = 79.32	79.59 %
H = 9.51	9.52 %

Durch Berechnung aus der Titration ergab sich für das Kalisalz ein Gehalt von 5.88 % K, $C_{39}H_{55}KO_4$ verlangt 6.23 % K. Dann zwei an Soda gehende Harzsäuren. Die erste derselben, die Carieleminsäure, kristallisiert aus Äther-Alkohol in farblosen Kristallaggregaten, deren Einzelkristalle oft 1 cm lang werden und bei 215° schmelzen. Sie ist optisch inaktiv. Sie bildete 12 % der Droge.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{39}H_{56}O_4$	$C_{38}H_{56}O_4$
C = 79.13	79.59 %	79.17 %
H = 9.74	9.52 %	9.72 %

Molekulargewicht		
Gefunden (Mittel aus 6 Analysen)	Berechnet für $C_{39}H_{56}O_4$	Berechnet für $C_{38}H_{56}O_4$
575	588	576

Der Kaligehalt, aus der Titration berechnet, betrug 6.11 % K. $C_{38}H_{55}KO_4$ verlangt 6.35 % K. $C_{39}H_{55}KO_4$ verlangt 6.23 % K.

Die zweite an Soda gehende Harzsäure, die Carielemisäure, ist amorph. Sie wurde durch wiederholtes Fällen und Behandeln mit Petroläther gereinigt. Sie schmilzt bei 120° und ist optisch inaktiv. Sie war zu 20 % vorhanden.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{37}H_{56}O_4$
C = 78.38	78.72 %
H = 9.83	9.93 %

Der Kaligehalt, aus der Titration berechnet, betrug 6.08 % K. $C_{37}H_{55}KO_4$ verlangt 6.48 % K.

Das durch Destillation abgetrennte ätherische Öl betrug 3 %. Der Bitterstoff war rein nicht zu erhalten.

Das Cariamyrin, aus Ätheralkohol kristallisiert, bildet bei 175° schmelzende Nadeln, deren Benzollösung rechts dreht = + 90° 37′. Es betrug 3 % der Droge.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$
C = 84.17	C = 84.51 %
H = 11.62	H = 11.74 %

Die Benzoate wurden mittelst 80 % Alkohol getrennt.

α-Amyrinbenzoat	Berechnet für	β-Amyrinbenzoat
Lange Prismen	$C_{30}H_{4}$[illegible]$O(C_6H_5CO)$	
Schmp. 191.5—192°		Schmp. 228—229°
C = 83.15	83.77	83.9 %
H = 10.34	10.19	10.3 %

Daraus durch Hydrolyse erhalten: | Daraus durch Hydrolyse erhalten:

α-Amyrin	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$	β-Amyrin
Schmp. = 182°		Schmp. = 192°
C = 84.36	84.51	84.36 %
H = 11.65	11.74	11.67 %

Das das Amyrin begleitende amorphe Carieleresen war farblos, schmolz bei 75—76°, war optisch inaktiv und löste sich in den üblichen Harzlösungsmitteln.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{24}H_{46}O_2$
C = 78.32	78.69 %
H = 12.73	12.57 %

Er betrug 40 %. Auffallend ist der geringe Amyrin- und der hohe Carieleresengehalt.

m) Rio-Elemi aus Brasilien (occidental. Elemi).

Dies Elemi soll von Protium Icicariba (DC) L. March. (Icica Icicariba) stammen. Es ist fest und riecht kräftig nach Terpentin und Fenchel. Es ist vielleicht identisch mit dem Caricari- (oder dem Almessega-Elemi). Ich habe es nicht erhalten können.

Ein anderes brasilianisches terpentinähnliches Elemi soll von Bursera leptophloeos Mart. stammen.

n) Carâna-Elemi.

Das untersuchte Harz — ich erhielt dasselbe aus der Sammlung der Ecole supérieure de pharmacie in Paris — trug die Bezeichnung: „Resine de Carâna de Protium Carana, gesammelt 1887 von M. A. Gaillard bei San Fernando de Atabapo.“ Dies liegt in Venezuela an der Grenze von Columbien, an der Mündung des Rio Guaviare in den Orinoco (4° n. B. u. circ. 68° w. L.). Protium Carana (Humb.) L. March. (Prot. Hyowana) wird als in Nordbrasilien vorkommend angegeben. Es wird sich also wohl auch in den unmittelbar benachbarten Bezirken Venezuelas finden.

Das Harz — Caranna, Hyowaharz, Mararo — war in Hanflappen gewickelt und mit Bast umschlungen. Die äußere Schicht war ziemlich hart, die innere halbweich, die Färbung grünlichgelb, der Geruch erinnerte an Fenchel, Dill und Zitrone.

Wurde es unter dem Deckglase mit Alkohol behandelt, so blieben zahlreiche Nadeln ungelöst zurück.

Es war vollständig unlöslich in Wasser, vollständig löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und warmem Alkohol, zum Teil löslich in kaltem Alkohol, Petroläther, Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff und 80 % Chloral.

Das Harz wurde in Äther gelöst — es blieben 12—15 % Verunreinigungen zurück — und die Lösung mit Ammonkarbonat ausgeschüttelt. Die wieder abgeschiedene Säure wurde zuerst mittelst Petroläther, dann durch nochmaliges Ausschütteln gereinigt.

Die Isocareleminsäure schmilzt bei 75° und löst sich in den üblichen Lösungsmitteln. Ihre Lösung reagiert sauer und ist inaktiv. Sie ist zu 2% in der Droge enthalten.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{39}H_{56}O_4$
C = 79.68	79.59%
H = 9.41	9.52%

An Sodalösung treten dann zwei weitere Säuren. Die eine derselben, die Careleminsäure kristallisiert aus Äthyl-Methylalkohol in silberglänzenden Nadeln, die oft fast 1 cm lang sind. Sie löst sich leicht in Äther, warmem Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton und Toluol, weniger leicht in kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und ist optisch inaktiv. Die Säure schmilzt bei 215°. Sie ist zu 8% in der Droge enthalten.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{39}H_{56}O_4$	Berechnet für $C_{40}H_{56}O_4$
C = 80.03	79.59	80.00%
H = 9.31	9.52	9.33%

Das Molekulargewicht betrug (Mittel aus 5 Best.) 593. $C_{39}H_{56}O_4$ verlangt 588. $C_{40}H_{56}O_4$ verlangt 600.

Die zweite Säure, die Carelemisäure, ist amorph. Sie wurde zunächst durch Petroläther, dann durch Fällen gereinigt und schmolz schließlich bei 120°. Sie löst sich in warmem Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton, Toluol, Benzol, schwieriger in kaltem Alkohol und Petroläther und ist optisch inaktiv. Sie ist zu 10% in der Droge enthalten.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{37}H_{56}O_4$
C = 78.70	78.72%
H = 9.65	9.93%

Wenn die ätherische Lösung mit Alkalien erschöpft ist, gibt sie einen Rückstand, der mit Wasserdampf destilliert ein ätherisches Öl liefert von dem charakteristischen Geruche nach Dill, Fenchel und Zitronen. Die Hauptmenge desselben geht bei 170—172° farblos über — dieser Anteil färbt sich mit Schwefelsäure kirschrot — das bei 172—200° übergehende Öl ist gelb und dicker, der noch höher übergehende Anteil ist sehr dickflüssig, braun und von brenzlichem Geruche. Das ätherische Öl bildet 10% der Droge.

In dem über dem Harzkuchen stehenden Wasser war noch ein bryoidinartiger Körper enthalten. Derselbe ließ sich aber nicht in irgend erheblicher Menge fassen.

Der Harzkuchen, der nunmehr von den Harzsäuren und dem ätherischen Öle befreit war, lieferte beim Kristallisieren aus Äther-Alkohol farblose, seidenglänzende Nadeln, die bisweilen eine Länge von 2 cm besaßen. Sie schmolzen bei 175°. Dies Caramyrin bildet 20—25% der Droge. Es löst sich leicht in Äther, Chloroform, Benzol, heißem Alkohol, Essigäther, Toluol und Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in kaltem Alkohol und Petroläther. Kalilauge oder schmelzendes Kali wirken nicht auf dasselbe ein.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$	Molekulargewicht Gefunden (Mittel aus 5 Analysen)	Molekulargewicht Berechnet für $C_{30}H_{50}O$
C = 84.57	84.51	423	426
H = 11.68	11.74		

Caramyrin wurde benzoyliert und die beiden Amyrinbenzoate durch 80% Alkohol getrennt. Die gereinigten Benzoate zeigten folgende Eigenschaften.

α-Amyrinbenzoat		β-Amyrinbenzoat
Schmp. 191—192°		Schmp. 229
Aus Ligroin kristallisiert: Lange Prismen		Aus Äther-Alkohol krist.: Derbe Kristallaggregate
Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{49}O(C_6H_5CO)$	Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)
C = 83.68	83.77	83.88%
H = 10.17	10.19	10.14%
Leicht verseifbar mit 5% alkohol. Kalilauge		Schwerer verseifbar
lieferte:		lieferte:
α-Amyrin		β-Amyrin
derbe Kristallaggregate		lange, feine, seidenglänzende Nadeln
Schmp. 181°		Schmp. 192°
Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$	Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)
C = 84.80	84.51	84.70%
H = 11.79	11.74	11.67%
optisch inaktiv		optisch inaktiv

Als sich auch nach monatelangem Stehen kein Amyrin mehr abschied, wurde die Harzmasse mit kaltem Alkohol digeriert, die Lösung ausgefällt und der Niederschlag durch wiederholtes Fällen gereinigt. Das so erhaltene Careleresen bildet 30—35% der Droge und

29*

ist ein weißes amorphes Pulver von schwachem Geruch; Schmp. 75—77°, löslich in allen Lösungsmitteln, auch Petroläther. Es wird durch conc. Schwefelsäure erst rot, dann braun.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{24}O$	$C_{27}H_{40}O_2$
C = 81.50	81.82	81.82%
H = 10.11	10.91	10.10%

o) Guayana-Elemi.

Dies Elemi wird von Icica[1]) viridiflora abgeleitet. Die Ableitung ist aber unsicher. Es ist durch und durch kristallinisch und vielleicht identisch mit dem Carana-Elemi (s. d.).

p) Gomartharz.

Dies aus Martinique und Guadeloupe stammende Elemi — Gomartharz, Chibou-, Cachibou-Harz — soll von Bursera gummifera Jacq. (B. Simaruba (L.) Sarg.), in Columbien Almacigo, oder Indio des cudo genannt und über ganz Mittelamerika, Westindien und das nördliche Südamerika verbreitet, gesammelt werden. Es ist ungeheuer reich an Kristallen und riecht nach Terpentin und Kümmel.

Der Stengel von Bursera gummifera führt nur in der sekundären Rinde große Sekretbehälter.[2])

q) Ocumé-Elemi.

Dies Elemi aus Gabon soll von einer Bursera-Art (?) stammen, Es ist kristallinisch, aber noch nicht näher untersucht.

Auch das

r) Westindische Tacamahac

wird von Bursera-Arten, besonders Bursera tomentosa (Jacq). Engl. (und B. excelsa (H. B. K.) Engl.) abgeleitet.

Auch Bursera altissima Baill. (Icica altissima Aubl.) White cedar, Iciquior cedar in Guayana liefert ein Elemi.

[1]) Icica, Ycica (brasil.) = Harz, Leim.

[2]) Stempowski, Diss. Bern 1903.

s) Tabonucoharz.

Das in Westindien zur Herstellung von Fackeln benutzte Harz stammt von Pachylobus hexandrus, einer mit Canarium nahe verwandten Burseracee.

t) Yucatan-Elemi.

Nach der Annahme Henkel's[1]) stammt das Yucatan-Elemi von der Rutacee[2]) Amyris elemifera (L) Royle, die auf Florida, den Antillen und Bahamainseln vorkommt. Dieser Baum ist von Schaffner auch an der ganzen Küste Yucatans, sogar bis nach Panama angetroffen worden. Andere (Berg) leiten es von Amyris Plumieri ab. Ich habe darüber nichts in Erfahrung bringen können.

Da Amyris, wenigstens die von mir untersuchte, in Cuba, Jamaica, Columbien und Ecuador heimische Amyris balsamifera L. nur einige wenige kleine Sekretbehälter im Marke der Stengel besitzt, muß nach allem was wir jetzt wissen (s. d. Kapitel Harzfluß) der Harzproduktion eine tiefgreifende Verwundung vorausgehen.

Zur Untersuchung wurde ein aus Yucatan stammendes Produkt benutzt, das wir H. Worlée und Caesar & Loretz verdanken. Dasselbe bestand aus 6—8 cm langen und 4—5 cm breiten Stücken, welche eine flache Unterseite und eine halbkreisförmig gewölbte Oberseite besaßen. Die letztere war mit einer dünnen weißen, undurchsichtigen Schicht bedeckt, die Unterseite war hellgelb und durchscheinend. Hieraus läßt sich schließen, daß das Harz in weichem Zustande in Röhren (von Bambus?) gegossen und die beim Erhärten sich bildenden Stangen in kleine Stücke zerschlagen wurden. Verunreinigungen waren nur wenige vorhanden.

Der Geruch war sehr aromatisch, an Dill, Zitrone und Terpentin erinnernd. Es löste sich vollständig in den meisten Harzlösungsmitteln, zum Teil in kaltem Alkohol, Petroläther, Methylalkohol und 80 % Chloral. Beim Behandeln mit Alkohol unter dem Deckglase bleiben Kristallnadeln zurück.

---

[1]) Jahresber. d. Pharm. 1869, S. 139.

[2]) Engler stellt sie zu den Rutaceen. Die anatomische Untersuchung bestätigt die Abtrennung von den Burseraceen. (Stempowsky, Vergleich. anatom. Unters. über die oberirdischen Vegetationsorgane der Burseraceae, Dipterocarpaceae und Guttiferae mit besonderer Berücksichtigung der Sekretbehälter, Dissertation Bern 1903.) Übrigens stehen ja die Rutaceen im System in der Nähe der Burseraceen.

Bestandteile und prozentische Zusa

Name	Amyrin	Harzsäuren	
Manila-Elemi (weich)	Manamyrin $C_{30}H_{50}O$. 20—25%	α-Manelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$. 5—6%	β-Manelemisäure $C_{44}H_{80}O_4$. 8—10%
Manila-Elemi (hart)	Manamyrin $C_{30}H_{50}O$. 20—25%	α-Manelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$. 8—9%	β-Manelemisäure (nicht verbrannt) 6—8%
Yucatan-Elemi	Yucamyrin $C_{30}H_{50}O$. 10-15%	—	—
Afrikanisches Elemi	Afamyrin $C_{30}H_{50}O$. 20—25%	—	Afelemisäure $C_{44}H_{90}O_4$. 8—10%
Protium (Almessega)-Elemi	Protamyrin $C_{30}H_{50}O$. 30%	—	—
Caricari-Elemi	Cariamyrin $C_{30}H_{50}O$. 3%	Isocarieleminsäure $C_{39}H_{56}O_4$. 5%	Carieleminsäure $C_{39}H_{56}O_4$. 12%
Carana-Elemi	Caramyrin $C_{30}H_{50}O$. 20—25%	Isocareleminsäure $C_{39}H_{56}O_4$. 2%	Careleminsäure $C_{39}H_{56}O_4$. 8%
Mauritius- oder Colophonia-Elemi	Colamyrin $C_{30}H_{50}O$. 25—30%	α-Isocolelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$. 10%	Coleminsäure $C_{39}H_{56}O_4$. 3%
Tacamahaca-Elemi	Tacamyrin $C_{30}H_{50}O$. 30—35%	α-Isotacelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$. 2%	Tacelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$. 2%

Konstanten: Säurezahl dir. 14
„ ind. 16.8
Verseifungszahl kalt 30.8
„ heiß 36.4

An Ammonkarbonat, Soda, oder Kalihydrat wurde nichts abgegeben. Yucatan-Elemi enthält also keine Harzsäuren.

Das Yucamyrin, welches 10—15% der Droge ausmacht, ist schwer rein darzustellen. Am besten gelang seine Herstellung durch Behandeln der Droge mit einem Gemisch von 3 Teilen Petroläther und 2 Teilen Alkohol und Umkristallisieren des hierbei bleibenden Rückstandes zuerst aus Petroläther, dann aus Äther-Alkohol. Die hierbei erhaltenen Nadeln schmolzen bei 179°. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$	Molekulargewicht Gefunden (Mittel aus 5 Analysen)	Molekulargewicht Berechnet für $C_{30}H_{50}O$
C = 84.71	84.51%	408	426
H = 11.89	11.74%		

mensetzung der Harze der Elemi-Gruppe.

	Bryoïdin	Resen	Äther. Öl
—	Bryoïdin $C_{21}H_{42}O_3$. 0,8—1%	Maneleresen $C_{15}H_{30}O$. 30—35%	20—25%
—	Bryoïdin $C_{21}H_{42}O_3$. 1,0—1,5%	Maneleresen $C_{15}H_{30}O$. 30—35%	7—8%
—	—	Yuceleresen $C_{23}H_{44}O$. 60—70%	8—10%
—	—	Afeleresen $C_{15}H_{24}O$. 40—50%	15—20%
Protelemisäure 25%	—	Proteleresen 35—40%	—
Carielemisäure $C_{37}H_{56}O_4$. 20%	—	Carieleresen $C_{24}H_{46}O_2$. 40%	3%
Carelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$. 10%	—	Careleresen $C_{15}H_{24}O$. 30—35%	10%
β-Isocolelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$. 7%	Bryoïdin $C_{21}H_{42}O_3$. ½%	Coleleresen $C_{15}H_{24}O$. 30—35%	3%
β-Isotacelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$. 3%	—	Taceleresen $C_{15}H_{24}O$. 30—35%	2%

Das Yucamyrin ließ sich ebenfalls in α- und β-Amyrin zerlegen (Schmelzpunkt 181 resp. 192°).

Das Yuceleresen, zu 60—70% in der Droge enthalten, ist amorph. Es ist ganz resistent gegen Alkalien, selbst Behandeln mit 20—30 prozentiger Natronlauge unter Durchleiten von Wasserdampf greift den Körper nicht an. Yuceleresen kann durch vielmaliges Ausfällen mit HCl schließlich als weißes Pulver erhalten werden, das sich in allen Harzlösungsmitteln, auch Petroläther, löst und bei 75—77° schmilzt.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{23}H_{44}O$
C = 82.37	82.14%
H = 12.96	13.09%

Das ätherische Öl beträgt 8—10 %. Es hat ein spezifisches Gewicht von 0.945. Die Hauptmenge geht bei 175—180° über. Es riecht sehr angenehm.

Da das Yucatan-Elemi fast ganz aus resenartigen Körpern besteht, muß es sich noch besser als alle anderen Elemis zur Lackgrundlage eignen.

u) Mexicanisches oder Verakruz-Elemi.

Dasselbe, dem Yucatanelemi offenbar nahe verwandt oder gar damit identisch, wird wie dieses von Amyris elemifera abgeleitet.

Anhang.

Humiriabalsam.

Die Humiriacee Humiria floribunda Mart., (Niori, Couranoura, Tauranero) sowie auch Humiria balsamifera St. Hill. im tropischen Amerika heimisch, liefert einen nach Benzoë riechenden Balsam, der wie Copaivabalsam verwendet wird.[1])

Übersicht über die eigentlichen Elemis.

In allen findet sich Amyrin (vgl. die Tabelle auf S. 454 u. 455). Die Schmelzpunkte der Amyrine lagen

bei	dem	Manamyrin	bei	170—171°
„	„	Afamyrin	„	170°
„	„	Protamyrin	„	170—171°
„	„	Tacamyrin	„	170°
„	„	Caramyrin	„	175°
„	„	Cariamyrin	„	175°
„	„	Yucamyrin	„	179°

Sie sind scharf. Nichtsdestoweniger sind die Amyrine keine einheitlichen Körper, sondern bestehen alle ohne Ausnahme aus 2 isomeren Amyrinen, dem α- und β-Amyrin, von denen das erstere bei 181°, der zweite bei 192° schmilzt. Es handelt sich hier offenbar um Mischkristalle dieser beiden Körper. Denn löst man gleiche

[1]) Christy & Co. IX, S. 41.

Teile α-Amyrin (Schmelzpunkt 181°) und β-Amyrin (Schmelzpunkt 192°) in Äther-Alkohol und stellt zur Kristallisation, so erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 170°. So dürfen wir wohl annehmen, daß die Amyrine vom Schmelzpunkt 170—171° aus Mischkristallen gleicher Teile α- und β-Amyrine bestehen.

Die Amyrine, welche höhere Schmelzpunkte zeigen, repräsentieren wohl Kristalle anderer Mischungsverhältnisse. Das Amyrin ist unlöslich in Alkalikarbonaten und in Alkalihydraten. Ja es wird selbst aus der Kalischmelze unverändert wieder erhalten. Es trägt also nicht den Charakter eines Phenols, eher den eines primären einatomigen Alkohols. Oxydiert man das Amyrin mit Chromsäure, so erhält man, wie Vesterberg[1]) gezeigt hat, das Amyron, aus dem α-Amyrin ein α-Amyron: $C_{30}H_{48}O \cdot H_2O$ vom Schmelzpunkte 125—130° und aus dem β-Amyrin ein β-Amyron vom Schmelzpunkte 178—18°.

Oxydiert man das Amyrin mit stärkeren Oxydationsmitteln z. B. mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, so entsteht ein Körper, den ich ursprünglich Amyrinsäure genannt hatte.

Der Versuch wurde mit dem Tacamyrin ausgeführt.

5 g Tacamyrin wurden durch gelindes Erwärmen in Eisessig gelöst und so lange Kriställchen von Kaliumpermanganat hinzugesetzt, bis eine Entfärbung der Lösung nicht mehr eintrat. Das Reaktionsprodukt erstarrte nach dem Erkalten zu einer braunroten Masse. Diese wurde in Alkohol gelöst und durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser gefällt und das Ausfällen solange wiederholt, bis die Substanz farblos geworden war. Dann wurde umkristallisiert. Der so erhaltene Körper war schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in warmem, in Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol und Aceton. Der Körper war optisch inaktiv. Er schmolz bei 126—127°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{48}O_2$	Molekulargewicht Gefunden (Mittel aus 5 Analysen)	Molekulargewicht Berechnet für $C_{30}H_{48}O_2$
C = 81.91	81.82%		
H = 11.02	10.91%	442	440

Ich hatte, gestützt auf eine Titration, angenommen, daß dieser Körper eine Säure sein müsse und sie Amyrinsäure genannt. Herr Vesterberg macht mich nun aber darauf aufmerksam,[2]) daß in der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24. 1891.

[2]) Briefliche Mitteilung.

Übersicht über die Sä

(Die Zahlen für C und H sind Mi

Untersuchte Harze	Manila-Elemi (weich)	Manila-Elemi (hart)	Afrikanisches Elemi
Namen der Säuren			
Durch Ammonkarbonat gebundene Säure	—	—	—
Namen der Säuren			
Durch Sodalösung gebundene Säure a) kristallisiert	—	—	—
Namen der Säuren			
b) amorph	—	—	—
Namen der Säuren	α-Manelemisäure Schmp. 215°	α-Manelemisäure Schmp. 215°	
Durch KOH-Lösung gebundene Säure a) kristallisiert	78.94 % C 10.34 „ H	79.27 % C 10.37 „ H	—
Namen der Säuren	β-Manelemisäure Schmp. 75—76°		Afelemisäure Schmp. 97—98°
b) amorph	78.09 % C 11.52 „ H	nicht verbrannt —	77.44 % C 12.88 „ H

Titrationsberechnung[1]) ein Rechenfehler (Verschiebung des Kommas) untergelaufen ist und meint, daß die saure Reaktion wohl von einer Verunreinigung herrühren und der Körper vermutlich Amyron sein werde. Ich halte dies für möglich. Die Analysenzahlen liegen ja nahe beieinander.

α-Amyron (Vesterberg) F. = 125° $C_{30}H_{48}O \cdot H_2O$

$C = 81.45 \quad H = 11.31\,\%$

Sog. Amyrinsäure (Saal) F. = 126–127° $C_{30}H_{50}O_2$ (oder $C_{30}H_{48}O_2$)

$C = 81.91 \quad H = 11.02\,\%$

Dann wäre also die Amyrinsäure zu streichen.

Aber auch zu dem Careleresen zeigt der Körper nahe Beziehungen, denn dieses ergab:

$C = 81.50 \quad H = 10.11\,\%$

[1]) Arch. d. Ph. 1904, S. 362.

ren der Elemiharze.

tel aus mehreren Verbrennungen.)

Caricari-Elemi	Carana-Elemi	Mauritius- oder Colophonia-Elemi	Tacamahaca-Elemi
Isocarieleminsäure Schmp. 75—76°	Isocareleminsäure Schmp. 75°	α-Isocolelemisäure Schmp. 120—122°	α-Isotacelemisäure Schmp. 120—121°
79.32% C 9.51 „ H	79.68% C 9.41 „ H	78.68% C 9.82 „ H	78.68% C 9.91 „ H
Carieleminsäure Schmp. 215°	Careleminsäure Schmp. 215°	Coleleminsäure Schmp. 215°	Tacelemisäure Schmp. 215°
79.13% C 9.74 „ H	80.03% C 9.31 „ H	79.24% C 9.53 „ H	78.90% C 9.38 „ H
Carielemisäure Schmp. 120°	Carelemisäure Schmp. 120°	β-Isocolelemisäure Schmp. 120°	β-Isotacelemisäure Schmp. 120°
78.38% C 9.83 „ H	78.70% C 9.65 „ H	78.66% C 9.67 „ H	78.58% C 9.75 „ H
—	—	—	—
—	—	—	—

und man kann diesem daher ebensogut, wie man ihm die Formel $C_{30}H_{48}O_2$ gibt, auch die Formel $C_{30}H_{50}O_2$ geben.

Behandelt man das Amyrin 20 Stunden mit Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.34) nach der Methode von Schwanert[1]) — der Versuch wurde mit Tacamyrin gemacht —, so erhält man nicht, wie man erwarten sollte, Kampfersäure und Kamphoronsäure, sondern nur Oxalsäure und Pikrinsäure.

Die gleichen Produkte liefert das Eleresen.

Vesterberg hat in neuerer Zeit die Untersuchungen über das Manila-Elemi wieder aufgenommen und einen zweiwertigen Alkohol darin aufgefunden. Er schreibt mir:

„Manila-Elemi enthält außer den beiden einwertigen Alkoholen α- und β-Amyron noch einen dritten aber zweiwertigen Alkohol

[1]) Liebigs Ann. 1863. 128.

$C_{30}H_{48}(OH)_2$,[1]) für welchen ich (Vesterberg) den Baupschen Namen Breïn bis auf weiteres beibehalten möchte. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß Baups Breïn, welcher von diesem (1851) nur sehr oberflächlich untersucht worden ist, derselbe Körper in unreiner Form war.“

„Diese Substanz wurde von mir 1895 wiedergefunden, als ich die Rückstände von meinen Amyrindarstellungen mit etwa 85 % Alkohol auskochte. Durch ziemlich umständliche Kristallisation aus Benzol wurde das Breïn mit scharfem und konstantem Schmelzpunkte 216—217° erhalten. Es kristallisiert in kleinen Prismen aus Alkohol oder in Blättern aus Benzol (wahrscheinlich mit 2 Mol. Kristallbenzol). Letztere verwittern bei gewöhnlicher Temperatur und geben ein Mol. Benzol ab, das zweite Mol. bei 100°. Sie sind leicht löslich in warmem, nicht sehr leicht in kaltem Benzol. Alkohol von 97.5 % löst 1 : 37. Die alkoholische Lösung dreht bei 15.5° rechts $[\alpha]_D = + 65.5°$.“

„Die Liebermannsche Cholestolreaktion gibt — zum Unterschiede vom Amyrin — eine klargelbe Flüssigkeit, die bald, besonders beim Erwärmen schwarzbraun wird.“

„Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetat, welches durch Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt, bei 196° schmilzt. Es zeigt mit alkoholischer Natronlauge behandelt fast das theoretische Verseifungsäquivalent. Das Molekulargewicht (in Benzol bestimmt) war 484.7 ($C_{34}H_{54}O_4$ verlangt 526.4). Mit Brom entwickelt das Acetat HBr. Nach Hübl wird keine Jodzahl erhalten. Schon durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig wird übrigens Breïn teilweise acetyliert.“

Die zweite Gruppe von Verbindungen sind die Harzsäuren. In der vorhergehenden Tabelle sind dieselben übersichtlich zusammengestellt (S. 458 u. 459).

Aus dieser Tabelle läßt sich nun folgendes entnehmen:

In den Elemiharzen finden sich zwei Typen von Harzsäuren, einmal die Gruppe der Eleminsäuren, dann die Gruppe der Elemisäuren. Beide Gruppen gliedern sich wieder in zwei Unterabteilungen, die erstere in die Isoeleminsäuren und die Eleminsäuren, die letztere in die Isoelemisäuren und die Elemisäuren.

Der Eleminsäuregruppe kommt die Formel $C_{39}H_{56}O_4$ zu. Die Isoeleminsäuren können durch 1 %ige Ammonkarbonatlösung ausgeschüttet werden, sind amorph und schmelzen bei 75° C. Die Eleminsäuren werden durch 1 %ige Sodalösung gebunden; sie sind schön kristallisiert und schmelzen bei 215° C.

[1]) α-Amyron hat die Formel $C_{30}H_{48}O + H_2O$, Carelcresen die Formel $C_{30}H_{48}O_2$.

Den Elemisäuren kommt die Formel $C_{37}H_{56}O_4$ zu. Die Isoelemisäuren werden durch Ammonkarbonat oder durch Sodalösung gebunden. Sie sind amorph und schmelzen bei 120° C.

Die Elemisäuren werden durch Soda- oder 1 %ige Kalihydroxydlösung gebunden, sie kristallisieren gut und schmelzen bei 215° C. oder sind amorph und schmelzen bei 120°.

Sorten	Elemisäuren $C_{37}H_{56}O_4$ kristallisiert	Elemisäuren $C_{37}H_{56}O_4$ amorph	Eleminsäuren $C_{39}H_{56}O_4$ kristallisiert	Eleminsäuren $C_{39}H_{56}O_4$ amorph
Manila-Elemi	α-Manelemisäure Schmp. 215°	(β-Manelemisäure Schmp. 75—76° $C_{44}H_{80}O_4$ [?])	—	—
Afrikan. Elemi	—	(Afelemisäure Schmp. 97—98° $C_{44}H_{90}O_4$ [?])	—	—
Protium-(Almessega-)Elemi	—	Protelemisäure	—	—
Carana-Elemi	—	Carelemisäure Schmp. 120°	Careleminsäure Schmp. 215°	Isocareleminsäure Schmp. 75°
Caricari-Elemi	—	Carielemisäure Schmp. 120°	Carieleminsäure Schmp. 215°	Isocarieleminsäure Schmp. 75°
Mauritius-(Colophonia)-Elemi	—	α-Isocolelemisäure Schmp. 120—122°	Coleleminsäure Schmp. 215°	—
	—	β-Isocolelemisäure Schmp. 120°		
Tacamahaca-Elemi	Tacelemisäure Schmp. 215°	α-Isotacelemisäure Schmp. 120—122°	—	—
	—	β-Isotacelemisäure Schmp. 120°		

Die in der Tabelle verzeichneten Säuren reihen sich in dieses System wie folgt ein:

1. Isoeleminsäuren: Isocarieleminsäure und Isocareleminsäure.

2. Eleminsäuren: Carieleminsäure, Careleminsäure und Coleleminsäure.

3. Isoelemisäuren: α- und β-Isocolelemisäure und α- und β-Isotacelemisäure.

4. Elemisäuren: α-Manelemisäure, Tacelemisäure, Carielemisäure, Carelemisäure.

In dieses System lassen sich nicht eingliedern die β-Manelemisäure und die Afelemisäure. Doch ist es schwer zu sagen, ob diese Säuren, da amorph, auch vollständig rein waren, was den Schmelz-

punkt herabdrücken und auch die Elementaranalyse beeinflussen würde. Ihrem sonstigen Verhalten nach würden sie zur Gruppe der Isoelemisäuren zählen. Die für die Eleminsäuren aufgestellte Formel: $C_{39}H_{56}O_4$ trifft auch zu für die aus dem Caranaelemi isolierten Isocareleminsäure und Careleminsäure, für die wir anfangs die Formel $C_{40}H_{56}O_4$ aufgestellt hatten. Hiermit stimmen auch die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung dieser Säuren gut überein.

Ordnen wir die Säuren nach ihren Schmelzpunkten und den Verbrennungszahlen, ohne Rücksicht darauf, in was für eine Ausschüttelungsflüssigkeit sie übertreten, so erhalten wir:

I. Säuren mit Schmelzpunkt 215°.

a) Formel: $C_{37}H_{56}O_4$.	C = 78.72	H = 9.93	
α-Manelemisäure .	C = 78.94	H = 10.34	aus weich. Man.-E.
α-Manelemisäure .	C = 79.27	H = 10.37	aus hart. Man.-E.
Tacelemisäure . .	C = 78.90	H = 9.38	
b) Formel: $C_{39}H_{56}O_4$.	C = 79.59	H = 9.52	
Carieleminsäure .	C = 79.13	H = 9.74	
Coleleminsäure . .	C = 79.24	H = 9.53	
Careleminsäure . .	C = 80.03	H = 9.31	

II. Säuren mit Schmelzpunkt 120—122°.

Formel: $C_{37}H_{56}O_4$ . .	C = 78.72	H = 9.93
α-Isocolelemisäure	C = 78.68	H = 9.82
β-Isocolelemisäure	C = 78.66	H = 9.67
α-Isotacelemisäure	C = 78.68	H = 9.91
β-Isotacelemisäure	C = 78.58	H = 9.75
Carielemisäure . .	C = 78.38	H = 9.83
Carelemisäure . .	C = 78.70	H = 9.65.

III. Säuren mit Schmelzpunkt 97—98°.

Formel: $C_{44}H_{90}O_4$. .	C = 77.42	H = 13.20
Afelemisäure . .	C = 77.44	H = 12.88.

IV. Säuren mit Schmelzpunkt ca. 75°.

a) Formel: $C_{44}H_{80}O_4$.	C = 78.57	H = 11.90
β-Manelemisäure .	C = 78.09	H = 11.52
b) Formel: $C_{39}H_{56}O_4$.	C = 79.59	H = 9.52
Isocarieleminsäure	C = 79.32	H = 9.51
Isocareleminsäure	C = 79.68	H = 9.41.

Das Studium dieser und der übrigen Tabellen legt den Gedanken nahe, daß einige der seither isolierten Säuren nicht nur isomer, sondern wohl auch identisch sind. Das dürfte z. B. gelten für:

α-Isocolelemisäure und α-Isotacelemisäure, ferner für β-Isocolelemisäure und β-Isotacelemisäure, und für Carieleminsäure, Careleminsäure und Coleleminsäure und Carielemisäure und Carelemisäure und endlich auch für Isocarieleminsäure und Isocareleminsäure.

Die Hauptmenge der Elemiharze machen die Resene aus, jene indifferenten Körper, welche eben wegen ihrer Indifferenz gegen Alkalien, Kalihydrat und andere Agentien diese Harze so wertvoll für die Lackindustrie machen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Resene der untersuchten Harze. Der Schmelzpunkt derselben bewegt sich, abgesehen vom weichen Manila-Elemi, zwischen 70 und 77° C., während die Elementaranalysen eine größere Abweichung voneinander zeigen.

Übersicht der Resene.

Isoliert aus:

Manila-Elemi (weich) Schmp. 63—65°	Manila-Elemi (hart) Schmp. 75—77°	Yucatan-Elemi Schmp. 75—77°	Caricari-Elemi Schmp. 75°
C 79,74 79,50 %	80,02 %	82,55 82,19 %	78,18 78,39 %
H 13,27 13,51 „	12,93 „	12,99 12,96 „	12,96 12,38 „
Afrikanisches Elemi Schmp. 70—73°	**Carana-Elemi Schmp. 75—77°**	**Mauritius-(Colophonia)-Elemi Schmp. 74—76°**	**Tacamahaca-Elemi Schmp. 75°**
C 81,45 81,40 %	81,81 81,21 %	81,96 82,20 %	82,04 81,42 %
H 10,65 10,84 „	10,09 10,13 „	10,66 10,73 „	10,55 10,72 „

Wir haben nun bei der Darstellung der Resene auf die Reinigung derselben besondere Sorgfalt verwandt, da es offenbar nicht leicht ist, diese indifferenten und amorphen Körper ganz rein, d. i. frei von etwa noch eingeschlossenem Amyrin, ätherischem Öl und eventuell auch noch Spuren von Harzsäuren zu erhalten. Eine kleinere Menge der rohen Resene lösten wir in kaltem Alkohol und fällten wiederholt mit HCl-haltigem Wasser. Den gut ausgewaschenen Niederschlag trockneten wir ohne Anwendung von Wärme und verwandten die Substanzen erst dann zur Elementaranalyse, nachdem ihr Schmelzpunkt auch nicht die geringste Änderung mehr zeigte. Die über Schwefelsäure getrockneten Substanzen ergaben dann die aus der Tabelle ersichtlichen Resultate. Wir erhielten so ziemlich übereinstimmende Daten bei dem Carana-, Colophonia- und Tacamahacaelemi, aber auch

das Resen aus dem afrikanischen Elemi stimmt mit der von uns aufgestellten Formel gut überein. Denn die Formel $C_{15}H_{24}O$ verlangt 81.81 % C und 10.90 % H. Diese Formel entspricht aber der Zusammensetzung eines Oxy-Sesquiterpens $= (C_5H_8)_3O$ und bestätigen deshalb diese Resultate meine Annahme, daß die Resene als Oxy-Sesquiterpene oder Oxy-Polyterpene aufzufassen sind.

Aus allem geht hervor, daß die Elemigruppe nicht minder interessant ist wie die Gruppe der Koniferenharze, mit der sie z. B. das Vorkommen zahlreicher isomerer Harzsäuren gemein hat.

7. Mekkabalsam.

Der Mekkabalsam (Mor) Balsamum verum wird durch Auskochen der Zweige der baumartigen Burseracee Balsamodendron gileadense Kunth. (Commiphora Opobalsamum (L.) Engl., B. Opobalsamum Kth.,



Figur 14.
Die Gewinnung und Bewachung des Balsamum verum.
Aus Valentini, Museum museorum. 1704.

B. Ehrenbergianum Berg., Balsamea Opobalsamum Baill.), mit Wasser oder (— eine im Orient bleibende Sorte —) durch Einschnitte in junge Zweige oder Blütenstiele der Pflanze gewonnen. In Bombay heißt der Mekkabalsam Balasán oder Balasán-ká-tél, Duhnul-balasán, Róghane-balasán.

Mekkabalsam besaß früher eine große Bedeutung. Valentini berichtet in seinem Museum Museorum 1704:[1]) „Heut zu Tag aber soll niemand mehr dazu (d. h. zu den Balsamsträuchern) kommen können / indem auff Befehl des Türckischen Kaysers / als er sich des Heil. Landes bemächtiget / alle (?) Balsamsträuchlein versetzet / und in einen gemeinen / derzu gewidmeten Balsam-Garten zu Matarea zwey Meil von Cairo gelegen / gebracht worden / welcher immer verschlossen gehalten und von den Janizaren verwachet wird / wie solcher auß einigen Reiß-Beschreibungen in der Mallets Cosmographi Part 3 pag 32 in obgesetzter Figur unter Augen gelegt worden" (Fig. 14). Jetzt ist der Mekkabalsam fast ganz außer Benutzung, findet sich aber regelmäßig im Handel.

Mit Mekkabalsam haben sich Vauquelin, Nicolai, Bonastre, Trommsdorff, Heyd, Hirschsohn, Kremel, Fristedt, Dieterich, Sawer und and.[2]) beschäftigt. Es ist mir zweifelhaft, ob allen Forschern das gleiche Objekt vorgelegen hat und ob der Mekkabalsam der Alten von der gleichen Provenienz war wie der heute im Handel sich findende.

So fanden z. B.

Trommsdorff[3])		Bonastre[4])	
Äther. Öl	30 %	Äther. Öl	10 %
Hartes Harz	64 %	Lösl. klebendes Harz	70 %
Klebendes Harz	4 %	Unlösl. Harz (Burserin)	12 %
Bittere färbende Substanz	0.4 %	Bitteres Extrakt	4 %
		Saure Subst.- u. fremd. Beimeng.	1 %

Der im europäischen Handel sich findende Balsam ist gelb bis bräunlichrot, bitter, von Terpentingeruch etwas an Zitronen erinnernd, die orientalischen sind heller und riechen angenehmer.

Wiesner hat festgestellt,[5]) daß das Lichtbrechungsvermögen des Balsams fast das gleiche ist wie das der Kartoffelstärke, sodaß die letztere in Mekkabalsam betrachtet nicht sichtbar ist. Er empfiehlt diese Eigenschaft zur Erkennung von Fälschungen.

[1]) Museum museorum oder vollständige Schau-Bühne aller Materialien und Specereyen Frankfurt am Mayn bei Zunners 1704. I. p. 402.

[2]) Heyd, Geschichte d. Levantehandels II. (1879) S. 566. Hirschsohn, Arch. d. Ph. 1877 S. 160. 1878 S. 514. Kremel, Arch. d. Ph. 1886 S. 854. Fristedt, Baume de Mecque Upsala Läkareforen Förh. 11 p. 657, Rep. d. pharm. 1876 p. 685. Pharm. Handelsblatt Bunzlau, 16. Aug. 1876. Sawer, Brit. Col. Drugg. 1895. Bot. Jahresb. 1895, II. S. 351. K. Dieterich, Pharm. Centralh. 1899. S. 314. Nicolai, Balsamum de Mecca, Dissertation medico-physica. Wittenberg 1726. Weitere Literatur bei Baur, Arch. d. Ph. 1895 und im Dict. of econom. prod. of India.

[3]) N. Journ. d. Pharm. 1828. 16. S. 62.

[4]) Journ. de pharm. 1832. 18. p. 333.

[5]) Rohstoffe S. 229.

Auch den Mekkabalsam habe ich mit Herrn Baur[1]) allerdings nur nebenher studiert.

Der Balsam, der mir zur Untersuchung diente, stammte von Gehe u. Cie. und trug die Bezeichnung „naturale".

Er war dickflüssig, von braungelber Farbe, wenig trübe und reagierte schwach sauer.

Sein Geruch war angenehm aromatisch und erinnerte an denjenigen der Coniferenharze, wie dies auch Schweinfurth angibt, der Geschmack war bitterlich kratzend und etwas brennend. Der Balsam war löslich: klar in Äther, Äther-Alkohol, Aceton und Essigsäure, trübe in Alkohol, Petroläther, Benzol, Chloroform, Toluol, ebenso in Schwefelkohlenstoff, wobei sich oben eine braungelbe Schicht abschied.

Da eine Trennung des ätherischen Öles vom Harz durch Lösungsmittel nicht zu erreichen war, wurde der Mekkabalsam der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei mit dem Wasser eine beträchtliche Menge eines am Anfang farblosen, später gelblich werdenden Öles von aromatischem, an Terpentinöl erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack überging, das vom Wasser abgetrennt wurde. Dieses Wasser reagierte sauer. Schüttelte man dasselbe mit Äther, so hinterließ dieser beim Verdampfen Spuren einer unangenehm riechenden Fettsäure, deren Geruch demjenigen der Buttersäure zunächst kommt. Leider war es bei der geringen Menge, die ich erhielt, nicht möglich, dieselbe näher zu charakterisieren. Immerhin beweist ihr Auftreten, daß auch im Öle des Mekkabalsams Ester von Fettsäuren vorkommen, die durch verseifende Mittel, wie z. B. Wasserdampf, zerlegt werden.

Ein Versuch, das Öl durch fraktionierte Destillation in einzelne Anteile zu zerlegen, hatte insofern keinen Erfolg, als das Thermometer zwischen 140 und 170°, wo fast alles Öl übergeht, keinen konstanten Siedepunkt zeigte. Jedoch sei bemerkt, daß der Hauptanteil zwischen 153 und 157° (unkorr.) übergeht. Dieser Anteil ist farblos, dünnflüssig und besitzt den ausgesprochenen Geruch nach Terpentinöl, mit dem es übrigens auch den Siedepunkt (gegen 160°) gemein hat.

Die folgenden Fraktionen nahmen allmählich gelbliche Farbe an, wurden etwas dickflüssiger und verloren den Terpentinölgeruch, sodaß sie bei 160° (unkorr.) z. B. fast geruchlos waren, während eine Fraktion zwischen 160 und 170° mehr den Geruch nach gelben Rüben zeigte.

[1]) Tschirch und Baur, Arch. d. Pharm. 1895 S. 240.

Das bei der Destillation des ursprünglichen Balsams mit Wasserdampf über dem Harz stehende Wasser hinterließ beim Verdampfen einen braunen, schmierigen Rückstand von stark bitterem Geschmack.

Behandelt man das resultierende braunrote Harz in der Wärme mit verdünnter Natronlauge, so scheidet sich beim Erkalten ein schmieriger, einer Harzseife ähnlicher Körper ab, der an der Luft langsam erhärtet. Mit 10prozentiger Natronlauge entsteht beim Erwärmen ein dem vorigen ähnlicher, fester Körper; bei einem Überschuß von Balsam wird dagegen eine Harzseife nicht abgeschieden. Beide waren löslich in Wasser, Alkohol (daraus weiße Flocken absetzend), teilweise in Äther und Petroläther. Mit alkoholischem Kali entsteht keine feste Seife, mit Natriumkarbonat wird dieselbe ebenfalls schmierig.

In Ammoniak ist der Balsam nicht vollständig löslich, bildet nur teilweise flüssige Seife und setzt einen harzartigen Körper ab. Aus den Lösungen der Seifen, die stark schäumen, läßt sich das Harz durch Säuren wieder ausfällen. Extrahiert man die Seifen mit Äther, so nimmt derselbe ein braunrotes Harz daraus auf, das sich mit Alkali nicht zu verbinden und mit den Seifen emulgiert zu sein scheint.

Obiges Verhalten läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß auch beim Mekkabalsam, wie bei den anderen untersuchten Burseraceenharzen (Opopanax, Myrrha[1])) die Harze nicht Ester vorstellen, sondern eher in Form einer oder mehrerer Harzsäuren oder Alkoholen und gegen Alkali indifferenten Harzen vorhanden sind, welch letzteren ich den Namen Resene beigelegt habe. Was mich die Anwesenheit von Harzsäuren ebenfalls vermuten läßt, ist die Fällbarkeit der alkoholischen Lösungen der aus Alkali mit Säuren abgeschiedenen Harze durch Metallverbindungen, wie z. B. Baryumhydroxyd und Bleiacetat.

K. Dieterich erhielt bei

	dünnflüssigem, frischem Balsam	trübem, dickflüssigem, altem Balsam
S. Z.	39.84	60.77
E. Z.	101.10	81.90
V. Z.	140.94	142.67

8. Baume à cochon.

Der Baume à cochon (B. de sucrier, Schwerer Balsam, Sucrier de montagne), der ähnlich wie Benzoë, Elemi und Copaivabalsam riecht

[1]) Vgl. weiter oben und Köhler, Archiv d. Pharm. 1890, S. 313.

30*

und ähnlich wie letzterer verwendet wird, soll von der Burseracee Hedwigia balsamifera Sw. (Tetragastris balsamifera (Sw.) O. Ktze) stammen.[1])

Seine Bestandteile sind unbekannt.

H. balsamifera besitzt schizogene Sekretbehälter nur in der sekundären Rinde.

II. Anacardiaceenharze.

α) Echte Harze.

1. Mastix.

Der Mastix ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Aus den Angaben von Johnston[2]) und Hartzer[3]) konnte man schließen, daß neben einer krist. Harzsäure ein Resen vorhanden ist. Letzterer empfiehlt zur Darstellung der krist. Harzsäure Fällen der alkoholischen Harzlösung mit heißer alkoholischer Bleizuckerlösung. Auch ein Bitterstoff ist, wie in allen übrigen Resenharzen, nachgewiesen.[4]) Hlasiwetz[5]) stellt Mastix neben Terpentinharz, Bdellium, Copaiva, Elemi, Icicaharz und Sandarac in die erste Gruppe der Terpenharze der Formel $C_{20}H_{30}O_2$, deren Entstehung er nach der Formel $2C_{10}H_{16} + 3O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$ deutet.

a) Chios-Mastix.

Der Mastix wird in der Umgegend der Mastixdörfer (Masticho-choria) auf Chios von der daselbst kultivierten baumartigen Pistacia lentiscus var. γ. Chia DC. (auf Chios Schinos genannt) in der Weise gewonnen, daß man von Mitte Juni an durch 2 Monate in die Rinde der Bäume von der Basis bis hinauf zu den Ästen zahlreiche kurze gerade oder gekreuzte Einschnitte macht (Fig. 15). Der Harzbalsam tritt sofort in Tropfenform aus, erhärtet am Baum und, wenn er herabtropft, auf den Steinplatten oder Blättern, mit denen der Boden rings um die Bäume belegt wird. Nach 2—3 Wochen sind die Balsamtropfen erstarrt. Nunmehr werden sie in mit Papier oder Baumwollzeug aus-

[1]) Hartwich, Die neuen Arzneidrogen Berlin 1897. Christy & Co. XI. New commerc. pl. and druggs. Compt. rend. (1888) 107 p. 544.

[2]) Phil. Transact. 1839. Lieb. Ann. 44.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1876, S. 316 Anm.

[4]) Flückiger, Pharmak. (III), S. 117.

[5]) Liebigs Ann. 143 (1867), S. 312.

gelegten Körbchen gesammelt. Jeder Baum liefert 4—5 Ko. Mastix.[1]) Die jährliche Ernte beträgt ca. 125000 Ko.

Der Harzbalsam findet sich in schizogenen Harzkanälen der Rinde.[2])

Sehr interessant ist die Oberflächenbeschaffenheit der Mastix, die Wiesner studierte.[3]) Die Oberflächenschicht wird teils durch Erstarrung der ursprünglich halbflüssigen Harzmasse, teils durch Zusammenziehung des erstarrten Harzes gebildet. Einige Körner zeigen



Figur 15.

Das Ritzen der Mastix-Pistacie auf Chios.

Nach Cardinal Haynald, Des plantes qui fournissent les gommes et les résines mentionés dans les livres saints 1894.

den Abdruck der Oberhaut der Blätter von Pistacia lentiscus, sind also auf diesen (wohl am Boden) erstarrt.

Der Mastix ist das bekannteste „Kauharz" der Orientalen, wird aber auch zur Bereitung des Mastici oder Raky benutzt.

Über die Zusammensetzung des Chiosmastix ist wenig bekannt. Über das Wenige ist referiert in Kühns Zusammenstellung.[4]) Abgesehen von den älteren Arbeiten von Hatchett, Kunde, Funke, Brande, Schwanert, Bonastre, Bouillon la Grange, Pfaff, Brisson, Matthews u. a. (vgl. S. 83) kommen von

---

[1]) Beckmann, Warenkunde. Unger (und Kotschy), die Insel Cypern. Pauli, Die Insel Chios 1883. Heldreich, Die Nutzpflanzen Griechenlands. Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie. S. 497. Pasqua, Bull. Soc. d'Orticult. Firenze 1881 p. 19.

[2]) Möller, Baumrinden, S. 315.

[3]) Rohstoffe, 2. Auflage S. 246. Fig. 60—62.

[4]) Apoth.-Ztg. 1898. Die Literatur ist ausführlich besprochen in L. Reutters Dissertation, Bern, 1903. Vgl. auch die Einleitung.

neueren Arbeiten die von Hirschsohn, Bornemann, Schrötter, Flückiger, Sacc und besonders von Reichardt und Johnston in Betracht. Meist werden die Formeln von Johnston zitiert, der ein A-Harz, die Mastixsäure = $C_{40}H_{62}O_4$ und ein B-Harz, das Masticin = $C_{40}H_{62}O_2$ [1]) unterschied. Das erste stellt den in Alkohol löslichen, das zweite den in Alkohol unlöslichen Teil des Mastix dar. Es ist klar, daß auf diese Weise reine Substanzen nicht darzustellen sind. Johnstons Formeln beziehen sich auf Gemische.

E. Reichardt[2]) fand, daß Benzin aus altem und neuem Mastix eine Substanz aufnimmt, die der Formel $C_{10}H_{16}O$ entspricht. Läßt man das Benzin verdunsten und den Rückstand an der Luft stehen, so wird ein Teil in Benzin unlöslich. Die in Benzin unlöslichen Teile zeigen verschiedene Zusammensetzung.

Hlasiwetz rechnet den Mastix zu den Terpenharzen.[3])

Das ätherische Öl besteht hauptsächlich aus d-Pinen. Der Sp. des Öls liegt bei 155—160°, spez. Gew. = 0.858—0.868 $\alpha D = +22—28°$.[4])

Ich habe den Mastix mit Herrn Reutter untersucht.[5])

Der von uns untersuchte Mastix war bester Handelsmastix aus Chios. Lösungsmitteln gegenüber zeigte derselbe folgendes Verhalten. Er war unlöslich in Wasser, teilweise löslich in Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Methyl- und Äthylalkohol (zu $^2/_3$), fast ganz löslich in Petroläther, Aceton, Amylalkohol, vollständig löslich in Essigäther, Chloroform, Äther, Xylol, Benzol, Toluol, Chloralhydrat (80 %).

Die Lösung reagierte sauer.

Konstanten:	S.-Z.	d.	im Mittel	59.2
	„	ind	„	58.9
	V.-Z.	k.	„	81.8
	„	h.	„	83.0

Die Untersuchung wurde in der üblichen Weise durch successives Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit 1%iger Ammonkarbonat-, 1%iger Soda-Lösung und 1%igem Kali ausgeführt.

Es genügten 20 Ausschüttelungen, um die Lösung mit Ammonkarbonat völlig zu erschöpfen. Die mit Salzsäure abgeschiedene Säure betrug 4% des angewendeten Mastix. Die Säure war weiß und amorph und war nicht zur Kristallisation zu bringen. Sie wurde daher in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung gefällt. Es wurde ein Teil ausgefällt, ein anderer blieb in Lösung und fiel auch bei weiterem Zusatz von Bleiacetat nicht aus.

---

[1]) In Dieterichs Harzanalyse steht fälschlich $C_{40}H_{64}O_4$ und $C_{40}H_{64}O$. Auch Kühn zitiert falsch. Johnstons Formeln lauten (Phil. Mag. 1839, S. 133): soluble resin A: $C_{40}H_{31}O_4$ an acid resin, insoluble resin B: $C_{40}H_{31}O_2$ not an acid. (Das H ist zu verdoppeln.)

[2]) Arch. d. Pharm. 1888. S. 154.

[3]) Lieb. Ann. 143. (1867) S. 312.

[4]) Gildemeister und Hoffmann, Die äther. Öle und Schimmels Ber. 1893.

[5]) Tschirch und Reutter. Mastix. Arch. Ph. 1904 S. 104.

Der entstandene Bleiniederschlag wurde nach sorgfältigem Auswaschen in mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol gebracht und filtriert. Aus dem Filtrat wurde die Schwefelsäure mittelst Bleiweiß entfernt und das Filtrat dann in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingetragen. Die ausfallende Harzsäure bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein weißes amorphes, trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel nicht zum Kristallisieren zu bringendes Pulver, das sich in den üblichen Lösungsmitteln, auch in Petroläther löst. Der Schmelzpunkt liegt bei 90—91°. Sie ist optisch inaktiv.

S.-Z. d. im Mittel 141.07
„ ind „ 140.39

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{23}H_{36}O_4$
C = 73.17	73.40%
H = 9.2	9.57%

Die Säure wurde α-Masticinsäure genannt. Das Monokaliumsalz $C_{23}H_{35}O_4K$ verlangt 9.42 % K. Der Kaligehalt berechnet aus der Titration betrug 8.96 % K. Die Säure ist also einbasisch.

Das Filtrat vom Bleiacetatniederschlage wurde in mit HNO_3 angesäuertes Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen und mit den verschiedensten Lösungsmitteln zur Kristallisation gestellt. Der Körper kristallisierte nicht. Er schmolz bei 89.5—90.5°, löst sich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln, auch in Petroläther und ist optisch inaktiv.

S.-Z. d. im Mittel 131.2
„ ind. „ 132.6

Die Analyse der bei 80° getrockneten Säure ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{23}H_{36}O_4$
C = 73.34	73.40%
H = 9.2	9.57%

Die Säure wurde β-Masticinsäure genannt. Sie ist isomer mit der α-Masticinsäure.

Der Kaligehalt berechnet aus der Titration war 8.37 % K. Die Formel $C_{23}H_{35}KO_4$ verlangt 9.42 % K. Die Säure ist also einbasisch.

Beim Ausschütteln mit 1%iger Sodalösung wurden in 35 Ausschüttelungen zusammen ca. 380 g Rohsäure erhalten. Auch diese Säure wurde mittelst einer heißen alkoholischen Bleiacetatlösung getrennt.

Der mittelst Bleiacetat erhaltene Niederschlag wurde, nachdem er sorgfältig ausgewaschen worden war, in mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol eingetragen, das Bleisulfat abfiltriert und die freie Schwefelsäure aus dem Filtrate mit Bleiweiß entfernt. Das Filtrat wurde dann in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingetragen und der Niederschlag gut ausgewaschen. Er wurde in alkoholischer Lösung zur Kristallisation gestellt. Bald schieden sich Kristalle ab, die umkristallisiert wurden und in ziemlich langen, farblosen Nadeln erhalten werden konnten. Dieselben schmolzen bei 201°, lösten sich leicht in Petroläther, Äther, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl und 80 % Chloralhydrat, schwerer in Äthylalkohol, Amylalkohol, Methylalkohol, nicht in Wasser.

Der bei 100° getrocknete Körper lieferte bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{23}H_{36}O_4$
C = 73.34	73.40 %
H = 9.69	9.57 %

Die Molekulargewichtsbestimmung (nach der Siedemethode) ergab:

					Im Mittel:	Berechnet für $C_{23}H_{36}O_4$
353	330	398	382	398	372	376

Die Säure wurde **Masticolsäure** genannt. Sie ist isomer mit der α- und β-Masticinsäure. Ihre Menge betrug nur 0.5 % des Mastix.

S.-Z. d. im Mittel 132.5
„ ind. „ 131.7

Die Formel $C_{23}H_{35}KO_4$ verlangt 9.42 % K. Der Kaligehalt, berechnet aus der Titration, war 8.46 % K.

Das Silbersalz, durch Fällen mit Silbernitrat unter Zusatz weniger Tropfen Ammoniak dargestellt, ergab 21.9 % und 21.6 % Ag. $C_{23}H_{35}AgO_4$ verlangt 22.36 % Ag.

Die Säure ist also einbasisch.

Aus der alkoholischen Lösung kristallisierte aber nur ein verhältnismäßig kleiner Teil aus, der Rest war amorph und blieb amorph auch beim Wechsel des Kristallisationsmittels. Er wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle behandelt und nach dem Filtrieren mit Salzsäure ausgefällt.

Diese durch keinerlei Kristallisationsmittel zum Kristallisieren zu bringende Säure war in den gleichen Lösungsmitteln löslich wie die vorhergehende Säure. Sie sintert bei 95° und schmilzt bei 96—96.5°.

S.-Z. d. im Mittel 107.55
„ ind. „ 106.05.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab:

Gefunden (Mittel von 3 Analysen)	Berechnet für $C_{32}H_{48}O_4$
C = 77.59	77.42 %
H = 9.25	9.68 %

Diese Säure wurde α-Masticonsäure genannt. Ihre Menge betrug 20 % des Mastix.

Das Kalisalz, durch Berechnung aus der Titration ermittelt, enthielt 6.99 % K. $C_{32}H_{47}K \cdot O_4$ verlangt 7.30 % K.

Das Filtrat von dem Bleiniederschlage wurde mit Tierkohle behandelt und dann in mit NHO_3 angesäuertes Wasser eingegossen, die ausfallende Säure gut gewaschen und getrocknet. Sie war nicht weiter zu trennen.

Der Körper schmolz bei 91—92°, war optisch inaktiv und löste sich in den gleichen Lösungsmitteln wie der vorhergehende.

Die Analyse des bei 80° getrockneten Körpers ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{32}H_{48}O_4$
C = 76.99	77.42 %
H = 9.87	9.68 %
S.-Z. d. im Mittel	103.2
„ ind. „	103.1.

Das Kalisalz enthielt, auf titrimetrischem Wege durch Berechnung ermittelt, 6.81 % K, $C_{32}H_{47}KO_4$ verlangt 7.30 % K.

Die Säure ist also einbasisch. Sie wurde β-Masticonsäure genannt. Ihre Menge beträgt 18 % des Mastix.

Die mit Ammonkarbonat und Soda ausgeschüttelte ätherische Lösung gab an Kalihydrat nichts mehr ab. Sie wurde durch Wasser vom Kali befreit, der Äther abgezogen und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das in der üblichen Weise abgeschiedene ätherische Öl war hellgelb und roch etwas kampferartig. Es betrug 2 % der Droge.

Die bei der Destillation sowohl des Harzes selbst mit Wasserdampf, wie auch des eben erwähnten Rückstandes im Kolben verbleibende wässerige Flüssigkeit schmeckte stark bitter. Der Bitterstoff war jedoch in reiner Form nicht daraus zu isolieren. Er gab die üblichen Reaktionen mit Eisenchlorid, Bleiessig, Tannin usw.

Der nach dem Abdestillieren des Öles im Kolben verbleibende, in Alkalien unlösliche Harzkörper läßt sich durch Alkohol in zwei Teile zerlegen.

Ein Teil des Resens geht bei Behandlung desselben mit Alkohol in Lösung. Die Lösung wird mit angesäuertem Wasser gefällt und die Fällung mehrfach wiederholt. Die Substanz ist alsdann weiß, amorph, durch kein Lösungsmittel zur Kristallisation zu bringen, löslich in allen Harzlösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 74—75°.

Der über Schwefelsäure getrocknete Körper ergab bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{35}H_{56}O_4$
C = 77.42	77.78 %
H = 10.07	10.37 %

Die Substanz wurde α-Masticoresen genannt. Sie ist optisch inaktiv. Ihre Menge beträgt ca. 31 % des Mastix.

Der in Alkohol unlösliche Teil, das β-Masticoresen, war nicht in analysenreiner Form zu erhalten. Er blieb trotz oft wiederholter Fällung aus ätherischer Lösung klebrig. Er war unlöslich in Äthyl- und Methylalkohol, in den übrigen Harzlösungsmitteln löste er sich auf. Er ist zu ca. 20 % im Mastix enthalten.

Mastix zeigt folgende prozentische Zusammensetzung:

I. Freie Harzsäuren		
a) in 1 % Ammonkarbonat löslich		
α-Masticinsäure, durch Blei fällbar		4.0
β-Masticinsäure, durch Blei nicht fällbar . . .		
isomer = $C_{23}H_{36}O_4$,		
b) in 1 % Soda löslich		
Masticolsäure, krist., $C_{23}H_{36}O_4$ . .	durch Blei	0.5
α-Masticonsäure, am., $C_{32}H_{48}O_4$ . .	fällbar	20.0
β-Masticonsäure, durch Blei nicht fällbar, $C_{32}H_{48}O_4$		18.0
II. Resene		
α-Masticoresen = $C_{35}H_{56}O_4$, in Alkohol löslich . .		30.0
β-Masticoresen, in Alkohol unlöslich (Masticin) . .		20.0
III. Ätherisches Öl		2.0
IV. Bitterstoff, Verunreinigungen usw.		5.5
		100.

Mastix ist ein Resenharz. Johnstons A-Harz oder Mastixsäure enthält die oben genannten fünf Säuren und das in Alkohol lösliche α-Masticoresen, sein B-Harz oder Masticin ist unreines β-Masticoresen.

b) Bombay-Mastix.

Aus Afghanistan und Beludschistan kommt nach Bombay eine geringe Mastixsorte (Mustagirumi), die von Pistacia Khinjuk

(mutica) und P. cabulica gesammelt wird.[1]) Derselbe löst sich in warmem Alkohol, die Lösung dreht rechts.

c) Nordafrikanischer Mastix.

Der Mastix Nordafrikas, der wie der echte Mastix als „Kauharz" benutzt wird, wird angeblich von Pistacia Terebinthus var. atlantica (P. atlantica) gesammelt.[2])

Diese, wie auch P. Khinjuk und P. cabulica, werden als Varietäten von P. Terebinthus betrachtet. Aitchison vereinigt alle diese Varietäten unter dem Namen P. Terebinthus var. mutica. Dies ist der „tree of Beludschistan" = ban, wan, gwan, in Persien = Kinjat und Kunjat. Das Produkt dieses Baumes ähnelt dem Lentiscus-Mastix und wird im Osten als Ersatz desselben gebraucht. Es löst sich in Alkohol, ganz in Äther, aber nur teilweise in Terpentinöl.

Pistacia Terebinthus liefert auch den Chiosterpentin (s. d.).

Auch das Harz von Pistacia vera L., welche Pflanze in Syrien, Mesopotamien und Persien vorkommt, gleicht dem echten Mastix. Es hat anfangs einen angenehmen Fruchtgeruch und erhärtet erst allmählich.

d) Amerikanischer Mastix.

Der amerikanische Mastix ist das in Mexico aus der verletzten Rinde des Stammes von Schinus molle L. (= Arbol de Perú) durch Ausschwälen gewonnene Gummi-Harz (Peckolt), das nach Jimenex 40 % Gummi und ca. 60 % Harz enthält, daneben etwas ätherisches Öl. Er schmeckt scharf bitter, etwas cubebenartig, beim Erhitzen entwickelt es Weihrauchgeruch.[3])

Da dieser „Mastix" Gummi enthält, muß bei Schinus die resinogene Schicht sehr weich sein und lange erhalten bleiben.

Alle drei (**b—d**) sind nicht näher untersucht worden.

[1]) Henkel, Die Naturprodukte im Welthandel, Erlangen 1868.
[2]) Wiesner, Rohstoffe, 2. Aufl. S. 247.
[3]) Am. Journ. pharm. 1885 p. 340. Hartwich, Die neueren Arzneidrogen S. 303.

Anhang.

Über einige in carthaginiensischen Sarkophagen gefundene Harze.

In der letzten Zeit sind in der Nähe von Carthago Ausgrabungen vorgenommen worden, die zu außerordentlich interessanten Ergebnissen geführt haben. Es ist besonders Pater Delattre, der hier erfolgreich gearbeitet hat.[1]) Er war es auch, der uns vor einiger Zeit durch die tunesische Direction de l'agriculture (beziehentlich M. Marcille) eine Anzahl von Harzen übersandte, die er in zwei Sarkophagen gefunden hatte, welche 1902 und 1903 entdeckt und von ihm in den Abhandlungen der Akademie des inscriptions et belles lettres beschrieben worden waren.

Der 1902 gefundene Sarkophag war bemalt und bestand aus Marmor. Delattre berichtet:

„Le couvercle fut enlevé: nous eûmes la surprise de voir le sarcophage rempli de résine. A une de ses extrémités celle-ci dépassait même les bords de la cuve. Du côté des pieds la masse avait subi une sorte d'affaissement. Elle offrait l'aspect d'une matière sirupeuse figée en état d'ébullition ou de fermentation produite sans doute par la décomposition du cadavre. Des ampoules formées sous l'influence des gaz étaient demeurées intactes et se brisaient à la moindre pression. Cette matière de couleur brunâtre comme de la gomme laque, présente à la cassure des stries blanchâtres. Les ouvriers la comparaient, comme ressemblance extérieure, à certaine pâte que les Arabes de Tunis vendent sous le nom de „douceurs turques". Au-dessus de la tête et de la poitrine la résine semble s'être conservée dans son état naturel. Elle est compacte et de couleur verdâtre."

Von diesem Harz erhielten wir durch M. Marcille zwei Proben (Nr. I und II). Derselbe bemerkt hierzu:

„La partie exposée à l'air constitue la portion jaune qui te trouve à la surface de certains morceaux et qui se détache assez facilement. Une action curieuse est le changement de coloration qui se produit au contact de l'air, la masse récement pulverisée a une couleur verdâtre le lendemain elle devient jaune en perdant il semble sa translucidité."

---

[1]) Vgl. Musée Lavigerie, I. Serie. Delattre, Nécropole punique voisine de Sainte-Monique, 1898 ff. Derselbe, Sixième sarcophage de marbre blanc peint trouvé à Carthage. C. r. de l'acad. des inscriptions et belles lettres 1902, p. 484. Derselbe, Deux sarcophages anthropoïdes en marbre blanc, ebenda 1903, p. 11.

Dann erhielten wir noch eine dritte Probe Harz (Nr. III) aus dem gleichen Sarkophage und zwar von der oberflächlichen Schicht.

Dieser zweiten Sendung war aber noch ein anderes Harz (Nr. IV) beigefügt, das aus einem 1903 von Pater Delattre aufgefundenen Priestersarge stammte.

Pater Delattre berichtet darüber:

„Nous réussîmes cependant à ouvrir cette tombe. Le squelette reposait dans une couche de résine compacte et très dure qui avait été brisée près de la tête du mort au-dessous du trou pratiqué par les voleurs. La résine recouvre à peine la squelette.“

In allen beiden Fällen handelt es sich also um Harzprodukte, welche zum Konservieren der Leichen verwendet wurden.

Herodot[1]) beschreibt die Einbalsamierung vornehmer und reicher Ägypter folgendermaßen. Erst ziehen sie das Gehirn mit einem krummen Eisen durch die Nasenlöcher heraus, aber nicht alles; der Rest wird durch Eingießen von Arzneimitteln (Chemikalien) entfernt. Sodann nehmen sie die Eingeweide heraus und füllen die Bauchhöhle mit Spezereien, zerriebener Myrrhe, Kassia u. a. (nicht mit Weihrauch) und. nähen wieder zu. Dann legen sie den Leichnam in Natron — gemeint ist hier offenbar eine Lösung des Salzes der ägyptischen Natronseen, d. h. eines Gemenges von Kochsalz, Natriumkarbonat, Natriumsesquikarbonat und Natriumsulfat — und lassen ihn 70 Tage darin, dann wird die Leiche gewaschen, ganz mit feiner Byssosleinewand umwickelt und mit Gummi (*κόμμι*) überstrichen.

Diodor[2]) berichtet von den Leichensalbern: „Wenn sie sich zur Besorgung der geöffneten Leiche versammelt haben, so greift einer mit der Hand durch den (mit einem äthiopischen Steine gemachten) Einschnitt hinein bis in die Brusthöhle und nimmt alles heraus, die Nieren und das Herz ausgenommen. Ein anderer reinigt jedes einzelne Stück der Eingeweide, indem er es mit Palmwein und wohlriechenden Wassern ausspült. Den ganzen Leib aber salben sie zuerst sorgfältig mit Cedernöl und dergleichen, über 30 Tage lang; alsdann reiben sie Myrrhen und Zimmt ein und andere Stoffe, die nicht bloß gegen die Verwesung schützen, sondern zugleich Wohlgerüche verbreiten“.

Andere Schriftsteller erwähnen außer Myrrha noch Mastix, Styrax, Galbanum[3]) und so ist es nicht unwahrscheinlich, daß man in jedem

[1]) Ausgabe des griechischen Textes, Berlin 1845, II. Buch, 85. Kap. S. 128 (Herodoti de bello persico libr. novem).

[2]) Diodors von Sizilien historische Bibliothek, I. Kap., S. 91.

[3]) Briefliche Mitteilung von M. Marcille.

Sarg, ja sogar je nach der Schicht des Harzes, welches das Knochengerüst umhüllt, Harze verschiedener Natur antreffen wird. Auffällig ist im vorliegenden Falle die große Menge des Harzes, die sich in den Särgen fand und die auf eine besondere Verwendung der Harze deutet.

Es lagen uns 4 Gräberharze vor, die von mir in Gemeinschaft mit Herrn Reutter der Reihe nach untersucht wurden.

Gräberharz I aus dem bemalten Marmorsarkophag von 1902.

Das Harz war braun, gepulvert graugrün bis grünlich-braun und roch nach Terpentinöl und Thymol. Dieser Geruch wird besonders deutlich, wenn man das Harz in Äther oder Chloroform löst und die Lösung verdunstet. Es tritt dann auch ein Nebengeruch nach Carvol und Menthol hervor, doch prävaliert der Thymolgeruch.

Das Harz war fast vollständig löslich in Petroläther, Essigäther, Chloroform, Äther, Aceton, Xylol, Toluol, Benzol, Terpentinöl und Chloralhydrat (80 %), nicht ganz vollständig löslich in Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, unvollständig — etwa zur Hälfte — löslich in Äthylalkohol und Methylalkohol. Es enthielt außerdem 15 % fremde Beimengungen. Die ätherische Lösung reagiert sauer. Erhitzt liefert das Reinharz kein Sublimat.

S.-Z. d.	im	Mittel	51.09
„ ind.		„	50.30
V.-Z. k.		„	73.08
„ h.		„	73.50

Es wurde nun der üblichen Scheidung unterworfen. Die Ausschüttelung der ätherischen Lösung mittelst Ammonkarbonat lieferte eine Harzsäure die sich leicht in Äther, Petroläther, Essigäther, Chloroform, Toluol, Xylol, Benzol, schwerer in Äthylalkohol, Methylalkohol und Amylalkohol löst.

Die Säurezahl betrug im Mittel von 6 Bestimmungen 130,9.

Durch Bleiacetat ist die Säure in eine durch Bleiacetat fällbare und eine durch Bleiacetat nicht fällbare Säure zu trennen.

Die Ausschüttelung mittelst Soda lieferte eine Harzsäure, welche in den gleichen Lösungsmitteln, wie die oben genannte Säure, löslich ist.

S.-Z. d.	im Mittel	95.5
„ ind.		100.0

Auch diese Harzsäure läßt sich mittelst Bleiacetat in zwei Anteile zerlegen, von denen der eine gefällt wird, der andere nicht. Aus dem mit Bleiacetat fällbaren Anteile konnten Kristalle in Nadelform gewonnen werden. Die Ausbeute war aber zu gering um eine Elementaranalyse machen zu können.

Die Ausschüttelung mit Kalihydrat ergab keine weitere Harzsäure.

Das ätherische Öl, durch Destillation des nach dem Abziehen des Äthers zurückbleibenden Rückstandes mit Wasserdampf erhalten, roch einerseits nach Terpentinöl, andererseits nach Thymol, ein wenig auch nach Menthol und Kampfer.

Es gab eine Reihe der Thymolreaktionen. Mit Eisenchlorid reagierte es nicht, mit Millonschem Reagens gab es beim Kochen eine blaß-violette Färbung, Bromwasser gab eine Trübung, gleiche Volumen Eisessig und Schwefelsäure gaben beim Erwärmen eine rotviolette Färbung, Chlorkalk und Ammoniak erzeugte beim Kochen zunächst eine Trübung, dann eine grüne Färbung.

Das nach dem Abdestillieren über dem Harzrückstande stehende Wasser schmeckte bitter und gab die sog. Bitterstoffreaktionen. Es wurde durch Eisenchlorid flockig gefällt, und auch Bleiessig gab einen Niederschlag, ebenso Tannin.

Das vom Wasser und ätherischen Öle getrennte Resen ließ sich durch Alkohol in einen löslichen und einen darin unlöslichen Körper trennen.

Das alkohollösliche Resen wurde mittelst salzsäurehaltigen Wassers gefällt, die Fällung mehrfach wiederholt, gut gewaschen und getrocknet. Es schmolz bei 74.5—76°. Es löste sich in den gleichen Lösungsmitteln wie die Harzsäuren.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{36}H_{56}O_4$
C = 78.60	78.26%
H = 10.09	10.14%

Der Körper war optisch inaktiv.

Das in Alkohol unlösliche Resen war klebrig und wurde auch durch wiederholtes Fällen nicht viel anders. Mit kaltem Wasser durchknetet wird es allmählich hart und spröde, und schmilzt nach dem Trocknen dann bei 130—131°. Es ist leicht löslich in Äther, Petroläther, Essigäther, Chloroform, Terpentinöl, Aceton, Xylol, Benzol, schwer löslich in Amylalkohol, unlöslich in Äthylalkohol und Methylalkohol wie auch in Wasser.

Das lange Zeit über Schwefelsäure getrocknete Resen, dessen Schmelzpunkt konstant bei 130—131 ° lag, lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{36}H_{56}O_4$
C = 78.58	78.26 %
H = 9.81	10.14 %

Das Gräberharz Nr. II stimmte mit Nr. I in allen Punkten überein.

S.-Z. d. im Mittel 50.1
„ ind. „ 49.0

Vergleichen wir nun die Ergebnisse der Untersuchung des Gräberharzes aus dem ersten Sarkophage (1902) mit den Ergebnissen der Untersuchung des Mastix, so ergibt sich folgendes:

	Gräberharz	Mastix
Harzsäuren	35%	45%
a) an Ammonkarbonat gehend	4%	4%
b) an Soda gehend	31 „	39 „
Resene	48%	50%
a) in Alkohol löslich	30%	30%
b) in Alkohol unlöslich	18 „	20 „

Die Ähnlichkeit in der prozentischen Zusammensetzung ist also eine frappante und es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß wirklich Mastix zur Konservierung der Leiche verwendet wurde. Allerdings stimmen die Zahlen, welche für die Resene bei der Elementaranalyse gefunden wurden, nicht ganz mit denen überein, welche die Resene des Mastix lieferten, der Kohlenstoffgehalt besonders ist etwas höher, aber es ist doch wohl mehr wie wahrscheinlich, daß die Harzkörper im Laufe der Jahrtausende Veränderungen erleiden. Im Gegenteil muß es überraschen, daß die Veränderungen nicht größer sind.

Besonders fällt für die Annahme, daß wirklich Mastix vorliegt, in Betracht, daß nicht nur das relative Verhältnis der Bestandteile zu einander im großen und ganzen bei beiden Harzprodukten das gleiche ist, sondern daß bei dem Gräberharz ebenfalls ein Teil des Resens in Alkohol unlöslich ist, Gummi ganz fehlt, ebenso wie sublimierbare Bestandteile (Benzoësäure, Zimtsäure, Bernsteinsäure). Auch die Tatsache, daß sich aus dem in Soda löslichen Anteile ein in Nadeln kristallisierender Körper isolieren ließ, ist eine nicht zu unterschätzende Stütze für die Annahme, daß Mastix vorliegt.

Das Gräberharz enthält aber noch einen Riechkörper. Wie er in dasselbe hineingebracht wurde, läßt sich jetzt schwer sagen.

Sehr wahrscheinlich wurden die Harze im Altertum durch Erwärmen mit wohlriechenden Kräutern parfümiert, da man die Abscheidung von ätherischen Ölen durch Destillation damals noch nicht kannte. Es ist aber auch möglich, daß in die Bauchhöhle Mastix zugleich mit wohlriechenden Kräutern eingeführt wurde.

Daß in dem Gräberharz Thymol enthalten ist, kann keinem Zweifel unterliegen. Es wird also wohl Thymian benutzt worden sein, aber wahrscheinlich nicht allein, sondern mit anderen wohlriechenden Kräutern zusammen. Denn der Geruch des abgeschiedenen Öles ist ein Mischgeruch.

Gräberharz Nr. III. aus dem gleichen Sarkophage wie Nr. I und II.

Das Harz, aus dem gleichen Sarkophage von I und II stammend, war der oberflächlichen Schicht entnommen. Es bildete ein graubraunes Pulver, roch ebenfalls nach Thymol, löste sich vollständig — bis auf die Verunreinigungen — in Äther, unvollständig in Alkohol. Die Säurezahl lag höher wie bei I und II und es gab auch eine Verseifungszahl.

Säurezahl (Mittel aus 5 Bestimmungen)	62.2
Verseifungszahl (Mittel aus 4 Bestimmungen).	83.2

Die Untersuchung ergab:

Gesamt-Harzsäure	46 %
Resen	30 „
Davon alkohollöslich . . .	20 „
„ in Alkohol unlöslich .	10 „

Die Differenz gegenüber dem Mastix ist hier beträchtlich. Es kann sich bei diesem Harze entweder um ein im Verlaufe der Jahrtausende entstandenes oberflächliches Umwandelungsprodukt des Harzes I handeln oder um ein Gemisch. Denn bekanntlich bestehen die Harzschichten, welche die Leiche umgeben, nicht immer aus ein und demselben Harz. Die hohe Säurezahl und die Verseifungszahl deuten fast auf Beimischung eines Koniferenharzes zu dem Mastix.

Gräberharz No. IV aus dem Priester-Sarkophage (1903).

Dies Harz hatte ein ganz anderes Aussehen wie die bisher beschriebenen. Es bildete eine halb pulverige, halb zusammengeflossene Masse. In ein Gefäß gebracht, floß es bald zu einer halbweichen Masse zusammen. Im Exsikkator wurde das Harz allmählich fest und

pulverisierbar. Der Geruch war ein ganz anderer als bei I bis III. Die Säurezahl lag sehr niedrig, im Mittel = 33,5, die Verseifungszahl etwas höher, = 50.9. Das Resen war vollständig in Alkohol löslich. In 30 g Harz waren enthalten:

Harzsäuren	5.0
Resen	16.0
Ätherisches Öl	1.5

Der Rest waren Verunreinigungen.

Der geringe Gehalt an Säuren, die vollständige Löslichkeit des Resens in Alkohol schließen das Vorhandensein von Mastix und von Coniferenharzen aus. Es war vorläufig nicht zu ermitteln, woraus das Produkt besteht.

2. Chiosterpentin.

Der Pistazien-, Chios-, levantische oder cyprische Terpentin wird von der Anacardiacee (Pistacia Terebinthus auf Chios (bes. im Distrikt Papho) und Cypern in der Weise gewonnen, daß man im Mai und Juni Einschnitte in die Rinde macht, den ausfließenden Harzsaft coliert, mit Wasser kocht und durchknetet.[1])

Pasqua[2]) beschreibt die Gewinnung (um 1881) in der Weise, daß im August Einschnitte in den Baum gemacht werden. Nach einigen Tagen beginnt der Harzfluß. Durch gelindes Schmelzen an der Sonne wird das Harz gereinigt.

Er findet sich in den schizogenen Sekretbehältern der Rinde. Der Balsam ist nicht näher untersucht worden. Er enthält 83—88 % Harz, rechtsdrehendes ätherisches Öl 9—12 % und (angeblich) Spuren von Bernsteinsäure.[3])

Die Konstanten sind nach E. Dieterich: S. Z. d. 47.13—48.53. V. Z. h., 66.26—70.0. Er lößt sich fast vollständig in den üblichen Harzlösungsmitteln, auch in Petroläther. Der Name Terpentin (τέρμινθος, τερέβινθος) ist zuerst für diesen Terpentin benutzt worden.

Von den Bestandteilen des 14% betragenden, nach Terpentinöl, Macis und Kampfer riechenden ätherischen Öles, dessen spez. Gew. = 0.868—0.869 beträgt

---

[1]) Th. Dyer, Notes on cyprian drugs Ph. Journ. 16. (1886) p. 385. Vogl, Commentar zur österr. Pharm.

[2]) La Terebintina di Scio Bull. R. Soc. Tosc. d'Ortic VI 1881. 19.

[3]) Hartwich, Neue Arzneidrogen, dann Ph. Journ. 1880 p. 854, Pharm. Zeit. 1880 S. 642. Wigner, Arch. d. Ph. 218 S. 227. Wefers Bettink, Ebenda 219, S. 149. Monit. scient (3) X p. 1254, Bot. Jahresb. 1880 S. 1083.

und das rechts dreht (+12° 6′ bis 19° 45′)[1]) ist das Terpen in größter Menge vorhanden. Es ist Pinen. Neben dem in zwei Modifikationen vorkommenden borneolartigen Körper, den Power als Asarol bezeichnet, findet sich auch der Essigäther und der Baldriansäureäther dieses Körpers darin. Eine indifferente neutrale Substanz der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ wird als Asarin beschrieben.[2])

β) Gummiharze.

3. Goma Archipin.

Das aus dem eingetrockneten Milchsafte von Rhus perniciosa H. B. K. (= Cuajiote), einer in Mexiko (Tepecacuilco) heimischen Anacardiacee, bestehende Gummiharz Goma Archipin enthält nach Rio de la Loza 34 % Gummi und 44 % Harz.[3])

Es wird unter anderem als Kitt verwendet.

II. Dipterocarpeenharze.

Zu diesen Harzen gehört zunächst der Dipterocarpeen-Dammar, dann das Doonaharz, das Saulharz (von Shorea robusta) und der Gurjunbalsam.

1. Diptodammar
(Dipterocarpeen-Dammar).

Der Name Dammar (malayisch = Harz, Baumharz, aber auch = Fackel, Licht oder Lampe)[4]) ist bekanntlich eine Kollektivbezeichnung für zahlreiche feste Harze verschiedener Provenienz, die teils von Coniferen (Dammara, Pinus), teils von Dipterocarpeen (Hopea, Vatica, Dryobalanops, Shorea, Vateria, Doona), teils von Burseraceen (Canarium), teils von Guttiferen (Garcinia) stammen.[5])

---

[1]) Flückiger, Arch. Ph. 1881 S. 170 und Schimmels Ber. 1895 S. 57.

[2]) New Remed. 1880 p. 370. Durch Pharm. Zeit. 1881.

[3]) Mat. med. mexic. pharmacop. Am. journ. 1885 p. 434.

[4]) Wiesner teilt in den Rohstoffen eine Auskunft mit, die er von dem Sprachforscher Fr. Müller erhalten hat. Die ursprüngliche Bedeutung des Wortes Dammar ist Baumharz. Da die meisten Arten des Baumharzes zur Erzeugung von Fackeln gebraucht werden, so wurde das Wort auch gleichbedeutend mit Fackel. Im Javanischen dient „Dammar“ zur Bezeichnung von Licht oder Lampe.

[5]) Vgl. Tschirch, Ind. Heil- und Nutzpflanzen.

Das Dammarharz des malaiischen Archipels, das z. Z. im Handel dominiert, stammt sehr wahrscheinlich von einer Shorea (Hopea), jedenfalls, wie die chemische Untersuchung lehrt, von einer Diptero-



Figur 16.

Dammargewinnung.

Die Harzungsmethode der Shorea im Walde 17 Km. von Kertadjaja, Resid. Palembang (Sumatra).
Kißling phot.

carpee und von keiner Conifere. Das zeigt schon sein Verhalten zu Chloral, dann die beistehende Photographie (Fig. 16).

Wiesner hat die Abstammung aufgeklärt und namentlich nachgewiesen, daß keine Dammara als Stammpflanze in Betracht kommen kann.[1]) Schiffner nannte die Pflanze, für die aber bisher noch keine Diagnose publiziert wurde, vorläufig Shorea Wiesneri Schiffn. msc. Sie steht in der Nähe von Shorea selanica Blume.

Im Mark (vielleicht auch im älteren Holzkörper und in der älteren Rinde?) finden sich weite und lange schizogene und schizolysigene Harzkanäle, die sich z. T. lysigen erweitern (Wiesner).

Die Gewinnung (Fig. 16) geschieht in Sumatra in der Weise, daß ziemlich tiefe ins Holz reichende, unten ebene oder wenig nach innen geneigte, oben gewölbte Einschnitte in den Baum gemacht werden. Das Harz sammelt sich in diesen in Massen oder Kugeln an und wird nach einiger Zeit abgesammelt. Wie Untersuchungen an Shorea stenoptera, deren Ergebnisse wohl auf Shorea Wiesneri übertragen werden dürfen, zeigten, entsteht der Harzfluß erst infolge der Verwundung. Es entsteht im Neuholze ein System anastomosierender Kanäle (siehe das Kapitel Harzfluß im botan. Teile).

Es ist sehr schwer zu sagen, auf welche der zahlreichen Dammarsorten sich die früheren Dammaruntersuchungen von Brandes (1829), der ein α- und β-Harz unterscheidet, von Dulk (1847), der eine Dammarylsäure ($C_{36}H_{60}O_3$), sowie deren Hydrat und Halbhydrat beschreibt, von Franchimont (1871), der zwei Harze der Formel $C_{79}H_{11}O_9$ und $C_{36}H_{60}O_3$ unterscheidet, und Graf, der eine geringe Menge einer zweibasischen Säure gefunden haben will, beziehen. Einige, wie die Franchimonts, scheinen mit Dipterocarpeendammar angestellt zu sein. Wohl sicher mit Coniferendammar (Kauri) vorgenommen sind die Arbeiten von Thomson und die von Muir (s. oben S. 121).

Das malaiische Dammarharz, der wichtigste Dammar des heutigen Handels, ist von mir mit Herrn Glimmann[2]) untersucht worden.

Das von uns untersuchte Dammar stammte von Batavia und war vollständig in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure, nur teilweise dagegen in Alkohol, Essigäther, Äther, Toluol, Aceton und Petroläther löslich und lieferte bei der trockenen Destillation weder Benzol noch Toluol, noch Styrol, noch Phenylacetylen. Es wurde fein gepulvert in Patronen gefüllt und im Soxhlet mit absolutem Alkohol extrahiert. Die vereinigten Auszüge wurden mit

[1]) Vgl. Rohstoffe, 2. Aufl. S. 253 und Zeitschr. d. österr. Ap. Ver. 1896, No. 1 und Figdor, Österr. Bot. Zeitschr. 1900.

[2]) Tschirch und Glimmann, Ueber das Dammarharz. Arch. d. Pharm. 1896, S. 587 und Glimmann, Dissertation Bern 1897.

Wasser gefällt, welches einen Bitterstoff aufnahm und das Reinharz als flockigen, farblosen Niederschlag fallen ließ. Durch wiederholtes Fällen wurde der Bitterstoff völlig entfernt. Der alkohollösliche Anteil betrug 66 % des Harzes. Er enthielt keine Aldehyde, wurde daher in Äther gelöst und mit 1 ‰ Kalilauge ausgeschüttelt. Die vereinigten Laugen ließen auf Zusatz von verdünnter Salzsäure einen starken Niederschlag fallen, der gut ausgewaschen den Charakter einer Säure trug, in Kali gelöst auf Zusatz von Kalistücken sich als Kalisalz vollständig abschied, direkt aber nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Es gelang jedoch, die Säure in Sphaeriten kristallisiert zu erhalten, wenn man die alkoholische Lösung derselben mit Blei fällte (im Niederschlag befindet sich eine sehr geringe Menge eines zweiten Körpers), die vom Bleiniederschlage abfiltrierte Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegte und nach Verjagen des Schwefelwasserstoffes in den Kühlschrank stellte. Diese Säure wurde Dammarolsäure genannt. Sie lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{80}O_8$
C = 76.42	76.36 %
H = 9.24	9.09 %

Das Molekulargewicht wurde zu 892 gefunden. $C_{56}H_{80}O_8$ verlangt 880.

Die Dammarolsäure löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Anilin, Phenol, Schwefelsäure, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, kaum in Petroläther.

Im Rohr 12 Stunden bei 180° mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert, liefert die Dammarolsäure ein auch in Petroläther lösliches Acetylderivat, das folgende Zahlen gab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{79}O_8 \cdot CH_3CO$
C = 75.52	75.49 %
H = 8.94	8.89 %

Die Benzoylierung lieferte ein Benzoylderivat, das ebenfalls analysiert wurde:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{79}O_8 \cdot C_6H_5CO$
C = 76.61	76.83 %
H = 8.51	8.54 %

Wir dürfen daher annehmen, daß in der Dammarolsäure ein Hydroxyl enthalten ist: $C_{56}H_{79}O_7 \cdot OH$. Methoxyl enthielt sie nicht.

Da die Lösung der Dammarolsäure sauer reagiert, so wurde zunächst die Basizität der Säure durch Titrieren mit Normalkali und zwar durch Rücktitrieren bestimmt. Nach der Bestimmung wurden 8.5 % K zur Salzbildung gebraucht. $C_{56}H_{80}O_8$ braucht zur Bildung des Dikaliumsalzes $C_{56}H_{78}K_2O_8$ 8.86 % K. Die Dammarolsäure ist also zweibasisch.

Das Kalisalz wurde durch Eindampfen der alkoholischen Dammarolsäurelösung mit Pottasche zur staubigen Trockne, Ausziehen des bei 100° getrockneten Rückstandes mit absolutem Alkohol (alles Karbonat bleibt dabei zurück, die Lösung enthält kein Karbonat) und Eindampfen des Auszuges erhalten.

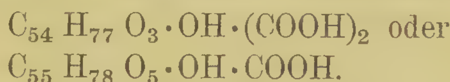
Die Kalibestimmung ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{78}K_2O_8$
K = 7.85	8.15 %

Das Kupfersalz, dargestellt durch Fällen der alkoholischen Säurelösung mit Kupferchlorid, ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{78}CuO_8$
Cu = 6.51	6.68 %

Da also zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind, kann man die Formel der Dammarolsäure schreiben:



$$C_{54}H_{77}O_3 \cdot OH \cdot (COOH)_2 \text{ oder}$$
$$C_{55}H_{78}O_5 \cdot OH \cdot COOH.$$

Sie zeigt Beziehungen zur Formel der Trachylolsäure: $C_{56}H_{88}O_8$.

Starke Salpetersäure bildet Pikrinsäure. Daneben entsteht eine neue stickstofffreie Säure, die reicher an Sauerstoff ist und vorläufig als Oxydammarolsäure bezeichnet werden mag. Sie liefert folgende Analysenzahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{66}O_{16}$
C = 59.78	59.77 %
H = 8.20	8.22 %

Schmelzendes Kali greift die Dammarolsäure nur sehr schwierig an.

Nachdem die ätherische Reinharzlösung durch Ausschütteln mit Kalilauge (in späteren Phasen wurde eine stärkere Lauge benutzt) vollständig erschöpft, d. h. die Dammarolsäure vollständig entfernt worden war, hinterblieb nach dem Verjagen des Äthers ein neutrales Harz vom Schmelzpunkte 65°, das auch an siedende 10 % Natronlauge bei tagelangem Kochen oder bei Einleiten von Wasserdampf, so gut wie nichts abgab, also den Charakter eines Resens besaß.

Der so behandelte Harzkuchen wurde dann vom Alkali befreit, in Alkohol gelöst und mit salzsäurehaltigem Wasser gefällt. Nach wiederholtem Ausfällen wurde eine farblose Substanz erhalten, die in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich war und bei 90° schmolz. Sie lieferte folgende Verbrennungszahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{11}H_{17}O$ resp. $C_{22}H_{34}O_2$
C = 80.01	80.00 %
H = 10.25	10.30 %

Wir nannten den Körper α-Dammaroresen, da der Versuch zeigte, daß die Substanz in Kali unlöslich und auch gegen siedendes Kali indifferent war, sich weder acetylieren noch benzoylieren oder verseifen ließ und auch mit Hydroxylamin nicht reagierte. Dagegen läßt sich das α-Dammaroresen sulfonieren.

Mit Permanganat läßt sich α-Dammaroresen nicht oxydieren, läßt man aber konz. Salpetersäure darauf wirken und gießt dann in Wasser, so scheidet sich (während Pikrinsäure in Lösung bleibt) ein nach dem Auswaschen gelbliches stickstofffreies Oxydationsprodukt ab, das analysiert folgende Zahlen lieferte:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_6O_3$
C = 47.04	47.06 %
H = 5.78	5.88 %

Der Rückstand der Patronen bei der Alkoholextraktion des Reinharzes bildete nach völliger Erschöpfung mit Alkohol ein graues bernsteinähnliches Pulver. Dasselbe löste sich nur in Chloroform und ließ sich durch wiederholtes Fällen mit Alkohol als ein farbloses Pulver vom Schmelzpunkte 206° erhalten. Es ist dies offenbar der sog. Kohlenwasserstoff der früheren Autoren. Der Körper enthält jedoch Sauerstoff, wie die Analyse zeigt:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{31}H_{52}O$
C = 84.52	84.55 %
H = 11.77	11.82 %

Da der Körper sich ebenfalls wie ein Resen verhält, wurde er β-Dammaroresen genannt.

Von Dammarolsäure sind 23 %, vom α-Dammaroresen sind 40 %, vom β-Dammaroresen 22.5 % im Dipterocarpeen-Dammar enthalten.

2. Saul(Sal-)harz.

Das im indomalayischen Gebiete auch unter dem Namen „Dammar“ gehende Saulharz wird von der in Indien, Java und Sumatra heimischen

Shorea robusta Roth (non Roxb.) (Shorea Roxburghii G. Don, Vatica laccifera Wight et Arn.) gesammelt.[1])

Ward leitet das Sal-harz von Shorea robusta Gärtn. (Vatica rubusta Steud.) ab,[2]) dem Salbaum Indiens.

Diese Pflanze kommt vom Fuße des trop. Himalaya bis nach Assam, dem östlichen Zentralindien und in Westbengalen vor.

Sie liefert große Mengen eines aromatischen Harzes. Man schneidet im Juli etwa 1 m vom Fuße des Baumes, aus der Rinde 3—5 schmale Streifen heraus. In 12 Tagen haben sich diese Rinnen mit Harz gefüllt, das gesammelt wird. Sie geben dreimal Harz — ein Baum ca. 10 Pfund —. Das erste ist das beste, schlechter und geringer ist die Harzernte im Oktober und Januar. Früher wurden die Bäume von den Eingeborenen geringelt.

Jetzt ist das Salharz auch in Ostindien fast ganz durch den Dammar von Singapore verdrängt.

3. Doonaharz.

Das Harz von Doona zeylanica hat Valenta[3]) untersucht. Es enthält neben einer Harzsäure (Resinolsäure, saures α-Harz) der Formel $C_{24}H_{39}O_2$ (65 %) zwei Resene (indifferentes β- und γ-Harz), von denen das ätherlösliche (15 %) der Formel $C_{21}H_{33}O$, das in Petroläther lösliche (20 %) der Formel $C_{31}H_{49}O$ entspricht.

Dies Verhalten stellt das Harz zu den typischen Dipterocarpeen-Resenharzen.

4. Gurjunbalsam (Kanyin-Öl).

Der Balsamum Dipterocarpi (Gurjun- oder Gardjanbalsam, Wood-oil) ist der Balsam von Bäumen aus der artenreichen Gattung Dipterocarpus Südasiens. Die größte Menge des Balsams, der in Britisch-Indien die Bezeichnung Kanyin-oil, Garjantel, Wood-oil (Holzöl) führt, wird in den Küstenländern der Straße von Malacca

[1]) Hohenacker Herbarium d. Arznei- und Handelspflanzen; C. Müller, Ber. pharm. Ges. 1841; Roxburgh, Plants of the coast of Coromandel III; Wiesner, Rohstoffe 1. Aufl.; Cooke, Rep of the gums, resins etc. London, India Museum 1874.

[2]) Dict. of econom. prod. of India VI, p. 673.

[3]) Monatshefte für Chem. 12 (1891), S. 98.

und in Birma gewonnen, aber auch in Cochinchina.[1]) In Birma wird der Balsam bei trockenem Wetter vom November bis Mai gesammelt. Man macht 2—3 nach Innen geneigte pyramidenförmige Höhlungen nahe am Fuße des Stammes und erwärmt den Stamm. Die Löcher werden alle 3—4 Tage geleert und die Öffnungen wiederhergestellt. Im Promedistrikt wird der Balsam zu Fackeln verarbeitet. In Chittagong sind schon viele Bäume durch Anzapfen zerstört. Man macht auch hier ein tiefes Loch in den Baum, bringt glühende Holzkohle hinein, läßt dieselbe über Nacht darin und entfernt das Öl am Morgen. Am Abend wird wieder Holzkohle eingeführt und so fortgefahren so lange Öl ausfließt. Oft erhält ein Baum 3—4 solcher Löcher. Dabei geht er natürlich zu Grunde. (In Birma wird Holzkohle nicht gebraucht.) In Coorg werden Löcher bis in die Mitte des Baumes gemacht.[2]) Nach Roxburgh[3]) liefert ein einziger Stamm von Dipterocarpus turbinatus in einem Jahre, allerdings aus 2—3 Höhlungen 30—40 Gallonen (130—180 l) Balsam.

Der Harzbalsam findet sich in zahlreichen langen schizogenen und schizolysigenen Sekretbehältern, die sich sowohl in der Rinde wie dem Mark (und zwar perimedullär angeordnet) finden.[4]) Die markständigen Kanäle sind außerordentlich zahlreich. Die rindenständigen liegen im Marke von Blattspurbündeln.

In Indien ist der Gurjunbalsam jedenfalls schon sehr lange im Gebrauch. 1811 wurde er von Francklin als aus Java stammend erwähnt. Genauere Nachrichten rühren von Roxburgh her, welcher in seinem Werke „Plants of the coast of Coromandel“ Abbildung und Beschreibung liefert, ebenso über die Gewinnung des Balsams Nachricht gibt. Der Balsam ist sehr geschätzt in der Lack- und Firnisfabrikation, ebenso zum Anstreichen. Hooker traf 1850 in den Bergen unweit von Chittagong „Gardschanbäume“[5]) von 200′ Höhe und bezeichnet sie als die schönsten Bäume der Wälder Indiens. Ich fand von den Dipterocarpen (Mal. = Palaglar), den Riesen des javanischen Bergwaldes der tieferen Region,

---

[1]) Rigal, Journ. ph. chim. 1884.

[2]) Dict. of econom. prod. of India III.

[3]) Plants of the coast of Coromandel III. 1828.

[4]) Sieck, Dissert. Bern 1895; Stepowski, Dissert. Bern 1903; Burck, Ann. jard. bot. Buitenzorg 1887, K. Müller, Bot. Jahrbüch. 1882; Van Tieghem, Bull. soc. bot. 1884, u. Journ. de Bot. 1891; Heim, Rech. sur les Dipterocarpées Paris 1892; Dietr. Brandis, Linn. Soc. bot. 31. und Niederrh. Ges. für Natur- u. Heilk. 1896; Solereder, Syst. Anatomie 1899.

[5]) Garjan oder auch Gurjun ist der indische Name der Bäume speziell von Dipterocarpus turbinatus und alatus, den eigentlichen Gurjunbäumen; im deutschen am richtigsten wohl Gardschan zu sprechen. (Kanyoung, Kanyin-ni, challani in anderen indischen Sprachen.)

besonders Dipterocarpus retusus Bl. und trinervis Bl. (Palaglar mienjak[1]) in Java verbreitet. Ich habe Dipterocarpus trinervis. auf Taf. 80 der Indischen Heil- und Nutzpflanzen abgebildet. Durch Anbohren und Einführen einer Glasröhre konnte. ich dem Holze des Baumes in 3 Tagen 550 g eines trüben Harzbalsams entziehen.

Als besonders balsamliefernd werden unter den ungefähr 25 Arten[2]) genannt: Dipterocarpus alatus Roxb., turbinatus Gärtn., laevis, dann auch D. angustifolius Wight et Arnott, crispalatus (?), gracilis Blume, hispidus Thwaites, incanus Roxb., litoralis Bl., retusus Bl., trinervis Bl., ceylanicus Thwaites, von denen die meisten in Hinterindien und auf Java, einige auch in Vorderindien und auf Ceylon vorkommen. D. alatus ist der Kanyin-hyu = white Kanyin, der D. laevis der Kanyin-in = Red Kanyin.

Dietrich Brandes[3]) bemerkt, daß die mächtigen Kanäle der Stämme dieser Bäume oft über 2 cm weit sind und sich bisweilen so stark mit Balsam füllen, daß der Stamm mit heftigem Knall berstet. Ich habe schon in dreijährigen Zweigen reichlich Kanäle nachgewiesen und gezeigt, daß die Ölbehälter schizogen entstehen.[4]) Hiernach ist die Angabe von Barbosa Rodriguez, daß sich der Balsam erst an älteren Bäumen in Blasen sammele, zu berichtigen.

Der Balsam besitzt einen Geruch und Geschmack wie Copaivabalsam, etwas bitter, jedoch nicht kratzend. Im auffallenden Lichte ist er grünlich grau, trübe und, namentlich in Verdünnung, grünlich fluoreszierend. Gegen das Licht gehalten erscheint er dunkelrotbraun und völlig klar. Mehrere Autoren, darunter auch Weil und ich, haben gefunden, daß es Gurjunbalsame gibt, die sich in Alkohol und in Äther vollständig lösen. Auf 130° erhitzt, trübt sich der Balsam und wird dick, beim Erkalten die frühere Dünnflüssigkeit nicht wieder annehmend; in geschlossenem Rohre auf 220° erhitzt, wird er fast fest. Flückiger erhielt aus Balsam aus Moulmein 45 5% ätherisches Öl und 54.5% weiches Harz. Ein aus dem französischen Cochinchina eingeführter Balsam besitzt nach den Flückigerschen Versuchen im allgemeinen gleiche Eigenschaften, riecht aber beim Erwärmen widerlich, ist sehr dünnflüssig und gibt 72% ätherisches Öl. Das spezifische Gewicht des Balsams betrug 0.947 und dasjenige des aus demselben gewonnenen Öles 0.918 bei 16°. Der größte Teil des letzteren siedet bei 255 bis 256° und polarisiert stark nach links. Im französischen Cochinchina unterscheidet man ein gemeines Holzöl (huile de bois ordinaire) von Dipterocarpus turbinatus abstammend, welches als Firnis auf Holz benutzt wird und einen schönen, fast weißen Balsam, von Dipterocarpus crispalatus herrührend. Hauptausfuhrplätze des Gurjunbalsams sind Saigon, Singapore, Moulmein in Tenasserim, Akyab, südlich von Chittagong.

Nach Lowe enthält der Balsam 65% ätherischss Öl, 34% Harz, 1% Essigsäure. Werner[5]) erhielt 20% ätherisches Öl; Flückiger, wie schon erwähnt,

[1]) Mienjak (mal.) = Öl. Es steht dieses Wort in einem gewissen Gegensatz zu damar = festes Harz und getah = Milchsaft.

[2]) A. de Candolle, im Prodomus XVI, Bd. 2 (1864) 607—616; Hanbury, Pharm. Journ. XV und Flückiger-Hanbury, Pharmacographia. — Vgl. auch Thiselton Dyer, Journ. of Botany 1874, 97—108, und Burck, S. 195—204 der Annales, d. jard. bot. de Buitenz.

[3]) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1279, 497.

[4]) Tschirch, Angew. Pflanzenanatomie I (1899) S. 217, Fig. 216; S. 514.

[5]) Zeitschr. f. Chem. 1862, S. 588, Pharm. Jahresber. 1863, S. 50.

45.5% und aus dem Balsam von Cochinchina 72% ätherisches Öl. Den Resultaten der Elementaranalysen entsprechend fand Werner, daß das ätherische Öl des Gurjunbalsams mit Terpentinöl polymer und mit Copaivaöl isomer ist. Das vom ätherischen Öl befreite Harz gab an heiße Kalilauge eine, auch in Ammoniak lösliche, der Sylvinsäure analog sich verhaltende Harzsäure ab, die von Werner Gurjunsäure genannt wurde. Diese Säure, die Flückiger nicht erhalten konnte, kristallisiert aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen, krümeligen Massen, deren Schmelzpunkt bei 220° liegt. Die Salze, die durch Fällen mit Metallsalzen entstanden, waren denen der Sylvinsäure sehr ähnlich. Das Baryum-, Calcium- und Silbersalz war amorph, nur das Kaliumsalz kristallisierte aus Alkohol in Blättchen und war sehr hygroskopisch. Die Analyse der Säure, sowie die des Silber-, Baryum-, Calcium- und Kaliumsalzes führten zu der Formel: $C_{22}H_{34}O_4$. Daneben findet sich ein krist. Körper der Formel $C_{28}H_{46}O_2$ Schmp. 126°. Flückiger untersuchte[1] auch Kristallkrusten, die bei der Verarbeitung größerer Mengen Gurjunbalsam im Laboratorium des Hauses Gehe & Cie. in Dresden aus dem Destillationsrückstande erhalten und von den Produzenten als Copaivasäure bezeichnet wurden, weil Gurjunbalsam gelegentlich statt Copaivabalsam benutzt wird. Es gelang ihm, gute farblose und durchsichtige Kristalle durch Kristallisieren aus warmem Ligroin bei Winterkälte zu erhalten. Dieses von Flückiger rein dargestellte Gurjunharz schmolz bei 126°, während Werners Gurjunsäure erst bei 220° schmilzt. Während Werners Gurjunsäure schwach, aber bestimmt sauer reagierte, war dies bei Flückigers Gurjunharz durchaus nicht der Fall; es war vollkommen indifferent und ließ sich in keiner Weise mit Basen verbinden. Seine gesättigte Ligroinlösung bewirkte keine Ablenkung der Polarisationsebene. Auch von schmelzendem Kali wurde es nicht im mindesten angegriffen und lieferte weder eine Acetylverbindung noch ein Nitroderivat in kristallinischer Form. Bei 100° getrocknetes, durch wiederholte Kristallisation rein dargestelltes Gurjunharz entsprach der Formel $C_{28}H_{46}O_2$.

Haußner[2]) untersuchte einen Balsam Sumatras, der unter dem Namen Minjak-Lagam vorlag. Er fand ein linksdrehendes Öl von der Formel $C_{20}H_{32}$. Die Einwirkung von Salzsäure auf das ätherische Öl ergab, daß es sich mit 4 HCl zu Kristallen verbinden ließ. Bei Untersuchung des Destillationsrückstandes, des Harzes gelang es ihm, eine Säure zu erhalten, jedoch nicht in kristallinischer Form. Da die Säure für eine Elementaranalyse außerdem nicht geeignet war, konnte ihre Formel nur auf Grund der Darstellung und Analyse von Salzen ermittelt werden; vom Kupfersalz abgeleitet, ließ sich die Formel $C_7H_{14}O_3$ feststellen.

Die s. Zt. im Handel auftretende, jetzt verschwundene Copaivasäure (Metacopaivasäure) Gehes, Trommsdorffs, Mercks, war aus einem Gurjunbalsam unbekannter Herkunft hergestellt.

Brix[3]) der eine „Metacopaivasäure“ (Firma Trommsdorff) und eine „Copaivasäure“ (Firma Merck) untersuchte, fand beide identisch. Sie stammte, ebenso wie die erwähnte „Copaivasäure“ Flückigers, von der Firma Gehe & Cie., war vollständig indifferent gegen Alkalien, hatte also auch keine sauren Eigenschaften. Der Schmelzpunkt lag bei 126—129°. Der Körper ließ sich leicht acetylieren, und

---

[1]) Indifferentes Harz aus Gurjunbalsam. Arch. d. Pharm. 1878, S. 58. Pharm. Journ. 8, p. 725, Journ. pract. Chem. 1876, S. 907 und 1877, S. 967.

[2]) Arch. d. Pharm. 1883, S. 241.

[3]) Monatsh. f. Chem. II (1881), S. 507 ff.

zwar wurden dabei zwei Hydroxylgruppen acetyliert. Auf Grund seiner Analysen stellte er die Formel $C_{20}H_{28}(OH)_2$ auf.

Mach[1]) hat eine „Metacopaivasäure“ eingehend studiert und eine Reihe Derivate dargestellt. Er bestätigt die Alkoholnatur des Körpers, findet aber den Kohlenstoffgehalt viel höher und betrachtet ihn als einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{23}OH$. Da der Körper ähnliche Reaktionen gibt wie das Cholesterin und das Liebermannsche Cholestol,[2]) so schlägt er den Namen Metacholestol vor und betrachtet ihn als erstes Glied einer Cholesterinreihe. Goldschmiedt, der über Machs Arbeit nach dessen Tode berichtet, sagt nicht, woraus Mach die Substanz darstellte, aber aus manchem geht hervor, daß es der gleiche Körper war, den Brix in Händen hatte. Mach erhielt ihn aus Alkohol in Blättchen, aus Benzol und Petroläther in Nadeln, stellte das Acetat, Propionat und Benzoat und zahlreiche andere Verbindungen dar und kam durch Oxydation mit Chromsäure zu einem Keton, von dem er ein krist. Oxim und Hydrazon darstellte. Belege fehlen.

Auch Keto hat eine Probe kristallinischer „Copaivasäure“ von der Firma C. Haaf in Bern in die Untersuchung einbezogen.[3]) Der Schmelzpunkt seiner Substanz lag bei 132°. Gegen Alkali verhielt sie sich ebenfalls ganz indifferent. Die Elementaranalysen führten zu Zahlen, für die sich die Formel $C_{15}H_{26}O$ aufstellen ließ. Aus einem von der Firma Gehe & Cie. in Dresden gelieferten Bodensatze von Gurjunbalsam konnte dieselbe Substanz in größerer Menge gewonnen werden.

Überblicken wir die Resultate, zu denen die Autoren gekommen sind, die über die, in den Preiskuranten der Drogenfirmen als kristallisierte „Copaivasäure“ oder „Metacopaivasäure“ bezeichneten Präparate, gearbeitet haben, so finden wir, daß diese Präparate diesen Namen in doppelter Hinsicht fälschlich tragen. Denn einerseits sind sie meistenteils aus Gurjunbalsam dargestellt und andererseits verhalten sie sich ja völlig indifferent gegen Alkalien und können somit gar nicht als Säuren betrachtet werden.

Das Gurjunbalsamöl dreht oft stark links (bis 130°). Es besteht in der Hauptsache aus einem bei 255—256° siedenden Sesquiterpen = $C_{15}H_{24}$ neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger Körper.

a) Untersuchung verschiedener Gurjun-Balsamsorten des Handels.

Zur Untersuchung gelangten drei verbürgt echte Sorten, eine von der Firma Caesar & Loretz in Halle, eine von der Firma Gehe & Cie. in Dresden und eine solche von der Firma Merck in Darmstadt.

In bezug auf äußeres Aussehen waren namentlich die beiden zuerst genannten Sorten vollkommen gleich. Sie waren ziemlich dünnflüssig, im auffallenden Lichte grünlichgrau fluoreszierend, im durchfallenden Lichte rotbraun und beide etwas trübe, während der dritte,

[1]) Monatsh. f. Chem. XV (1894), S. 643—644.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 17 (1884), S. 87 u. 18 (1885), S. 1803.

[3]) Archiv der Pharmazie 1901.

von der Firma Merck bezogene Balsam, vollkommen klar war, im übrigen jedoch dieselbe Konsistenz und Farbe besaß. Das spezifische Gewicht betrug bei letzterem 0,950, bei den beiden anderen Sorten 0,957. Der Geschmack war etwas bitterer als der des Copaivabalsams, aber nicht kratzend; der Geruch erinnerte an diesen. Mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äther ließ sich der Balsam in allen Verhältnissen klar mischen. Eine Mischung mit einem gleichen Volumen Alcohol absolutus war trübe, auf weiteren Zusatz entstand eine klare Lösung; ähnlich verhielt sich der Balsam zu Aceton und 95 %igem Alkohol. Eisessig gab eine emulsionsartige Mischung, Petroläther gab bis zu zwei Volumen eine klare Lösung, weiterer Zusatz verursachte Trübung, ohne daß jedoch eine flockige Fällung entstand.

Gurjunbalsam von

	Gehe & Cie.	Caesar & Loretz	Merck
Säurezahl direkt:	8.68	8.88	7.93
„ indirekt:	11.26	11.63	10.42
Verseifungszahl kalt:	12.82	13.27	12.07
„ heiß:	16.96	16.88	16.18

Diese Zahlen ließen, wenn sie auch, wie erwähnt, niedrig waren, immerhin Schlüsse auf das Vorhandensein von Harzsäuren ziehen, und es war anzunehmen, daß man mit Alkalien eine Trennung erreichen konnte. Es war aber zu befürchten, daß möglicherweise vorhandene esterartige Verbindungen dabei verseift würden. Da übrigens die Differenz der bei der kalten und heißen Verseifung erhaltenen Zahlen einerseits und zwischen Säure- und Verseifungszahl andererseits sehr gering ist, läßt sich sehr wohl annehmen, daß dieselbe durch die nicht zu vermeidenden Fehler bei der Titration oder bei der Verseifung eintretende Zersetzung bedingt sein kann und eine wirkliche Esterzahl daher zum mindesten zweifelhaft ist.

Ausschüttelungen mit Ammonkarbonat und Soda führten zu keinem greifbaren Resultat.

Bessere Ergebnisse gab die Ausschüttelung mit 1 % Kalihydratlösung — etwa 10—12 Ausschüttelungen genügten. Beim Ansäuern der ersten wässerigen Flüssigkeit fiel ein voluminöser, stark braun gefärbter Niederschlag aus, der sich beim Umrühren allmählich zu einem ölig-klebrigen Klumpen zusammenballte. Die übrigen Fällungen waren sehr minimal. Die gut ausgewaschenen Säuren hatten nach dem Trocknen auf Tontellern eine graue bis braune Farbe angenommen. In Alkohol waren sie mit brauner Farbe löslich. Da nun offenbar ein

Gemisch vorlag, zielten unsere nächsten Versuche darauf hin, dieses Gemisch in einzelne Bestandteile zu zerlegen. Nachdem sich die Straußsche Methode, durch Aussalzen mit Salmiak in alkalischer Lösung eine Trennung herbeizuführen, als unbrauchbar erwiesen hatte, wurde das Produkt durch Ammonkarbonat und Soda getrennt.

Die ätherische Lösung der an das Kalihydrat gegangenen Säure wurde fraktioniert, zuerst mit einer 1%igen wässerigen Ammoniumkarbonatlösung ausgeschüttelt, dann, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß beim Eingießen der letzten Ausschüttelungen in verdünnte überschüssige Säure keine Trübung mehr auftrat, mithin also alle an das Ammoniumkarbonat gehende Harzsäure entfernt war, mit einer 1%igen Natriumkarbonatlösung in gleicher Weise weiter behandelt. Nachdem die ätherische Lösung auch nichts mehr an Natriumkarbonatlösung abgab, reinigten wir dieselbe wiederholt durch Ausschütteln mit destilliertem Wasser und zogen dann den Äther vorsichtig auf dem Dampfbade ab. Hierbei verblieb neben dem ätherischen Öle ein gegen Kali sowohl in der Kälte als auch in der Hitze indifferenter Körper zurück. Das ätherische Öl wurde mittelst Wasserdampfes von diesem getrennt und der übrig gebliebene Harzkörper als Resen identifiziert.

Die mit Ammoniumkarbonat ausgeschüttelte Harzsäure war reichlicher vorhanden, als die nachher mit Natriumkarbonat erhaltene; sie betrug etwa 1.5—2% der Balsammenge. Auf dem Tonteller an der Luft getrocknet, stellte sie eine graubraun gefärbte Masse dar. Eine Reinigung war nur sehr schwer zu erzielen. In Äther war diese Säure nur sehr schwer löslich, so daß es sich gar nicht verlohnte, die geringen Fällungen zu sammeln, die aus den wässerigen Ausschüttelungsflüssigkeiten erhalten wurden. Durch oft wiederholtes Lösen der Rohsäure in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung durch schwach saures Wasser, wurde schließlich eine Säure von grauweißer Farbe erhalten; die Lösungen waren aber immer noch bräunlich gefärbt. Versuche mit den verschiedensten Kristallisationsmitteln unter den verschiedensten Bedingungen ergaben auch nach monatelangem Stehen keine kristallisierende Substanz.

Säurezahl	direkt:	6.02—6.3
„	indirekt:	6.7 —7.56

Die an Natriumkarbonatlösung gehende Substanz war nur in sehr geringem Quantum zu erhalten, nachdem, wie erwähnt, die Hauptmenge an Ammoniumkarbonat gegangen war. Es konnten nur etwa 0.5—0.6% erhalten werden. Dazu kam, daß auch diese geringe Menge Rohsäure hartnäckig eine braune bis graue Färbung beibehielt,

die ja wohl etwas behoben werden konnte durch dieselbe Manipulation, wie sie bei der Ammoniumkarbonatsäure angewendet wurde, sie vollständig farblos zu erhalten, war jedoch trotz aller möglichen Versuche nicht zu erreichen, leider war eben auch, wie erwähnt, die Ausbeute sehr gering. Bei den Kristallisationsversuchen durch monatelanges Stehenlassen mit den verschiedensten Lösungsmitteln gelang es, unter dem Mikroskope neben hauptsächlich amorpher Substanz Kristallfragmente wahrzunehmen, denen aber die verunreinigende Mutterlauge so stark anhaftete, daß sie durchaus nicht in analysenreine Form zu bringen waren. Alle Versuche, sie farblos zu erhalten, verliefen resultatlos, auch die Behandlung mit Tierkohle versagte hierbei ebenso wie das fortgesetzte Umkristallisieren aus alkoholischer Lösung.

Nachdem wir bei unseren seitherigen Arbeiten die geringe Menge der Säuren auf keine Weise in zur Analyse geeignete Form bringen konnten, kamen wir zu der Vermutung, daß der hohe Prozentgehalt an ätherischem Öl störend bei der Verarbeitung der Materialien sei, auf eine Arbeitsmethode zurück, gegen die wir von Anfang an eigentlich Bedenken hatten wegen der eventuell dabei eintretenden Zersetzung.

Wir destillierten mittelst gespannter Wasserdämpfe von 200,0 Balsam das ätherische Öl in eine Vorlage über und erhielten nun, nachdem noch während einiger Tage fortgesetzten Destillierens etwa 70 % Öl und somit wohl die Hauptmenge übergegangen war, einen Harzkörper, der zunächst eine gelblich gefärbte, zähflüssige Masse darstellte, die jedoch in der Kälte feste Konsistenz annahm. Merkwürdigerweise war derselbe nun im Äther ziemlich schwer löslich geworden. Mit seiner ätherischen Lösung wurden nun dieselben vorhin geschilderten Ausschüttelungsversuche mit Ammonium- resp. Natriumkarbonat gemacht. Der Erfolg war genau derselbe wie vorher, denn es gelang auch dieses Mal auf keine Weise, reine Körper zu erhalten.

Auch bei Anwendung des Wernerschen Verfahrens,[1]) d. h. Auflösen des nach Abdestillation des ätherischen Öles zurückgebliebenen Harzkörpers in alkoholischer Kalilauge und Aussalzen mit Salmiak — resultierten nur braun gefärbte amorphe Körper.

Das ätherische Öl wurde, wie schon erwähnt, durch Destillation mit Wasserdämpfen erhalten. Selbst nach 5 Monate langem täglich fortgesetztem Destillieren gingen immer noch Spuren von Öl in die Vorlage mit über. Es wurde über $CaCl_2$ getrocknet und eine größere Menge im Fraktionierkolben destilliert. Der Siedepunkt lag bei 255°, das spezifische Gewicht betrug 0,912 bei + 15°. Während sowohl

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmazie 1863, S. 50.

Flückiger wie auch Werner fanden, daß dasselbe die Polarisationsebene nach links drehe, konnten wir derartiges nicht feststellen, denn bei der Beobachtung bei Natriumlicht mit dem Wildschen Polaristrobometer konnte eine Ablenkung durchaus nicht beobachtet werden. Die Reaktion war völlig neutral und änderte sich auch nicht, wenn man das Öl der Luft ausgesetzt ließ. Mit Äther, Chloroform, Petroläther war es klar mischbar, mit 96 % igem Alkohol trübte es sich sofort. Die anfangs schwach gelbliche Farbe ging allmählich in eine bräunlichgelbe über. Die Ausbeute betrug ca. 80—82 %.

Die Anwesenheit eines Bitterstoffes wurde dadurch nachgewiesen, daß 50 g Balsam mit heißem destilliertem Wasser fortgesetzt digeriert, die Extraktionsflüssigkeiten sodann vereinigt und durch Eindampfen konzentriert wurden. In der konzentrierten Flüssigkeit erzeugte frische Gerbsäurelösung einen ziemlich reichlichen grauweißen Niederschlag; ebenso ließ sich der Nachweis durch Bleiacetat und Eisenchlorid erbringen. Der Geschmack der Flüssigkeit war intensiv bitter.

Der in Alkalien nicht lösliche Harzkörper blieb nach dem Abdestillieren des ätherischen Öles als harter brüchiger Harzkuchen im Kolben zurück. Bei gewöhnlicher Temperatur war der Körper geruchlos und leicht zu pulverisieren, geringe Erwärmung genügte jedoch, um einen schwachen Geruch hervortreten zu lassen. Gegen Luft und Licht war die Substanz außerordentlich empfindlich, denn, obwohl sie etwa 20mal in Alkohol gelöst und in salzsäurehaltiges Wasser gegeben wurde, wobei jedesmal anfangs große, weiße Flocken resultierten, hatten letztere schon am anderen Morgen einen Stich ins Gelbliche angenommen; das Auswaschen und das Trocknen geschah immer unter möglichstem Luftabschluß. Als Resen war der Körper durch sein Verhalten gegen Kali bei gewöhnlicher Temperatur wie in der Hitze charakterisiert. Ein scharfer Schmelzpunkt war nicht zu erhalten, er lag etwa bei 40—43°.

Die Analyse des im Exsikkator über H_2SO_4 getrockneten Resens ergab:

Gefunden (Mittel von 3 Analysen)	Berechnet für $C_{17}H_{28}O_2$
C = 77.59	77.27 %
H = 10.26	10.61 %

Dieses Resen wurde Gurjoresen genannt. Seine Menge beträgt 16—18 % der Droge.

Ein kristallinischer Körper war aus keinem der Handelsbalsame zu erhalten.

Zur trockenen Destillation verwendeten wir das entölte Rohprodukt des Handels, das wir uns dargestellt hatten behufs Ausführung des erwähnten Wernerschen Verfahrens und der fraktionierten Ausschüttelungen. 60 g davon wurden in einer mit Thermometer versehenen Retorte auf dem Sandbade mittelst eines Rundbrenners allmählich steigend erhitzt und die einzelnen Fraktionen gesondert aufgefangen. Schon bei niedriger Temperatur schmolz die Substanz zu einer Flüssigkeit zusammen, die anfangs schäumte.

Die einzelnen Fraktionen waren folgende:

1. Bei 100—180°: 0.8 wässeriges Destillat, klar und hell.

2. Bei 180—215°: 0.6 gelbliches, öliges Destillat, leicht beweglich und schwach nach Essigsäure riechend.

3. Bei 215—267°: 2.52 grünliches Öl, angenehm riechend.

4. Bei 270°: 3.6 schwarzblaues Öl, angenehm aromatisch riechend.

5. Bei 280—300°: 3.0 blaues Öl, sehr angenehm aromatisch riechend.

6. Bei 300—305°: 23.5 grünes Öl, sehr angenehm aromatisch riechend, mit starker Fluoreszenz.

7. Über 305°: ca. 3.5 gelbes, festes Destillat, schwach oder kaum riechend, fluoreszierend.

8. In der Retorte blieb Kohle als Rückstand.

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, wurden unter anderem auch sehr schön gefärbte und angenehm aromatisch riechende Öle bei der trockenen Destillation des entölten Harzes erhalten; bei längerem Aufbewahren nahmen dieselben allerdings eine mehr braune Farbe an. Offenbar findet sich auch im Gurjunbalsamdestillat die in einigen Kompositen und sehr vielen Umbelliferen vorkommende sehr unbeständige Verbindung, die ein Terpenabkömmling ist, und als Azulen[1]) bezeichnet wird. Es ist allerdings anzunehmen, daß das Azulen nicht präexistierend vorhanden ist, sondern erst bei der trockenen Destillation gebildet wird.

Es war uns nun noch darum zu tun, die in den Destillaten etwa vorhandenen flüchtigen organischen Säuren nachzuweisen. Einige der zuerst übergegangenen Fraktionen wurden zusammen in Äther gelöst und dreimal mit 3 %iger Sodalösung ausgeschüttelt. Die vereinigten

[1]) Tschirch und Hohenadel, Über das Sagapen, Archiv d. Pharm. 1895 und oben unter „Blauöle“.

Ausschüttelungsflüssigkeiten dampften wir auf zirka die Hälfte ein und setzten im Filtrat die etwa vorhandenen Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit. Dieses Filtrat wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen und das übergegangene deutlich sauer reagierende Destillat auf Essigsäure und Ameisensäure geprüft. Die Prüfung auf beide Säuren ergab positive Resultate. Wenige Tropfen der Flüssigkeit mit konzentrierter H_2SO_4 erwärmt, gaben auf Zusatz von Alkohol den charakteristischen Essigäthergeruch. Auf Zusatz von Eisenchloridlösung entstand eine rotbraune Färbung, die sich beim Erwärmen als rotbrauner Niederschlag abschied, die darüber stehende Flüssigkeit hatte sich entfärbt. Durch diese Reaktionen war also Essigsäure nachgewiesen. Die Ameisensäure konnten wir mittelst Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung durch ihre reduzierenden Eigenschaften nachweisen. Auch entstand mit essigsaurem Blei nach langem Stehen unter häufigem Schütteln ein geringer kristallinischer Niederschlag, der sich in viel heißem Wasser löste. Eine Reaktion auf Bernsteinsäure konnte nicht erzielt werden.

Die folgenden Untersuchungen erstrecken sich auf Materialien, die teilweise von Herrn Dr. Hirschsohn in Dorpat uns gütigst zugesandt wurden, teils von mir auf meiner Reise nach Indien gesammelt worden sind.

b) Hirschsohns „Neutralkörper“ aus Gurjunbalsam.

Unter der Bezeichnung Neutralkörper aus Gurjunbalsam lagen uns mehrere Sendungen von Dr. Hirschsohn vor.

Laut des uns zur Verfügung gestellten Berichtes waren die unreinen Körper aus Bodensätzen gewonnen, die Hirschsohn in Petersburg erhalten hatte, und die sich beim längeren Stehen des Balsams in sehr verschiedenen Mengen gebildet hatten. Die Bodensätze wurden mit Benzin oder Petroläther gemischt, auf Filter gebracht und noch einige Male mit Benzin gewaschen, bis sie eine helle Färbung angenommen hatten und die größten Mengen des Balsams entfernt waren. Die so erhaltenen Körper wurden dann an der Luft getrocknet. Die als rein bezeichneten Präparate wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem 90%igem Alkohol erhalten, z. T. auch aus kochendem Benzol oder absolutem Alkohol.

Die unreinen Körper stellten teils dunkele braune, teils hellere mehr graue Massen dar, waren teilweise spröde, jedoch leicht

32*

pulverisierbar, teilweise hatten sie schon pulverförmige Form. Der Geruch war balsamartig. Unter dem Mikroskope betrachtet waren in einzelnen Proben sehr deutlich kristallinische Fragmente zu beobachten, während in anderen dies nicht der Fall war. Es wurden insbesondere die ersteren in Verarbeitung genommen, da die letzteren auch nach mehrwöchentlichem Stehen ihrer alkoholischen Lösungen keine Kristallbildungen zeigten.

Die derben, braunen Massen wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler längere Zeit mit 90%igem Alkohol erhitzt, bis sich der größte Anteil gelöst hatte. Nach dem Filtrieren blieben die unlöslichen Verunreinigungen, wie Erde, Holz- und Rindenstückchen, in eine schleimige, braune Masse eingebettet, zurück.

Das Filtrat war zunächst sehr intensiv braun gefärbt und besaß ziemlich starke Fluoreszenz. Schon am anderen Tage hatte sich eine feste Kruste von großen, braun gefärbten, pyramidenförmigen Kristallen gebildet. Dieselben wurden zunächst durch Schleudern mittelst einer Zentrifugiermaschine von der Mutterlauge gut befreit, dann noch an der Saugpumpe mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier durch häufiges Erneuern desselben abgepreßt, nach dem Trocknen wiederum in Alkohol gelöst und von neuem zur Kristallisation gestellt. Durch sehr häufiges, etwa 12 bis 15 maliges Wiederholen dieses Prozesses, wobei die Mutterlaugen natürlich immer hellere Farbe annahmen, gelang es schließlich, den Körper in ganz farblosen, langen, zugespitzten Nadeln aus konzentrierter alkoholischer Lösung zu erhalten. Offenbar verhielt sich der reine Körper bezüglich seiner Kristallisationsfähigkeit polymorph, denn es konnten je nach Anwendung und Konzentration eines Lösungsmittels die verschiedensten Kristalle erhalten werden. Aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung, am besten aus reinen Mutterlaugen, von denen die Kristalle schon einige Male entfernt waren, wurden nach einigen Wochen mehrere Zentimeter große und ziemlich breite, pyramidenförmige Kristalle erhalten. Ein Gemisch aus Äthyl- und Methylalkohol ließ den Körper in schönen, kleinen, glänzenden Blättchen kristallisieren; ebenso wurde er aus absolutem Alkohol erhalten. Eine konzentrierte Ligroinlösung lieferte hübsche, zusammenhängende, seidenglänzende, feine Nadeln, während niedrig siedender Petroläther, Sdp. 60°, etwas derbere Nadeln lieferte. Aus der Lösung in Aceton, wie sie später zur Bestimmung des Molekulargewichts angewendet wurde, kristallisierte der Körper in derben, breiten Tafeln. Außer in diesen Flüssigkeiten löste sich der Körper auch beinahe in allen anderen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylol, Paraldehyd, Tetrachlorkohlenstoff,

Chloroform. Sämtliche Lösungen verhielten sich gegen Lackmus vollständig neutral. In Kalilauge verschiedenster Konzentration zeigte die Substanz sich vollkommen unlöslich, sowohl in der Kälte wie auch in der Wärme, ebensowenig war sie in Ammoniak löslich. Eine ätherische Lösung wurde mit Ammonium-, Natrium- und Kalihydratlösungen von verschiedener Stärke ausgeschüttelt und die abgetrennten Flüssigkeiten nach dem Verdampfen des darin gelösten Äthers mit Salzsäure angesäuert. Da bei keiner derselben eine Fällung entstand, der Körper sich also unlöslich in Kali und gegen Kali resistent erwies, war es klar, daß es sich unmöglich um eine Säure handeln könne, worin wir noch weiter durch die Tatsache bestärkt wurden, daß schon ein einziger Tropfen einer $^{n}/_{10}$ Normalkalilösung genügte, um in einer mit Phenolphtaleïn versetzten alkoholischen Lösung des Körpers eine Rotfärbung hervorzurufen.

Eine 5 %ige Lösung des Körpers in Alkohol erwies sich als optisch inaktiv.

Herr Dr. Hugi, Assistent am geologischen Institut der Universität Bern, hat die Güte gehabt, unsere Körper kristallographisch-optisch zu untersuchen. Er bezeichnet die untersuchten Körper mit folgenden Nummern: I, II, IIa, III, IV, V, VI. Es lagen Proben sowohl von den noch nicht ganz reinen, großen, etwas gelblichen Kristallen, als auch von der ganz reinen farblosen Substanz vor (III, IV). Er teilt darüber folgendes mit: Kristalle III, IV (V, VI). Dieselben stimmen in den optischen Verhältnissen mit den oben beschriebenen Kristallen überein[1]). Es sind Kristalle des rhombischen Systems.

Die Analyse der bei 60° im Trockenschrank und im Exsikkator über H_2SO_4 getrockneten Substanz, deren Schmelzpunkt bei 131—132° lag, ergab:

Gefunden (Mittel von 3 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{26}O$
C = 81.11	81.08 %
H = 11.99	11.71 %

Die Molekulargewichtsbestimmung mit Aceton ergab:

1.	2.	3.	4.	5.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:
243	244	236	235	237	239	222

Es stimmt also das Molekulargewicht mit der Formel $C_{15}H_{26}O$ einigermaßen überein, jedenfalls ist eine Verdoppelung der Formel ausgeschlossen. Der Körper wurde Gurjuresinol genannt.

Die Acetylierung gelang. 2 g Gurjuresinol wurden in der nötigen Menge Essigsäureanhydrid unter schwachem Erwärmen gelöst,

[1]) Siehe die nachher folgenden kristallographisch-optischen Beschreibungen von den übrigen Kristallen (I, II, IIa)

2 g frisch entwässertes, gepulvertes Natriumacetat hinzugegeben und das Ganze dann 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Die ausgeschiedene, gut ausgewaschene Masse wurde in Äther gelöst und zur Entfernung etwaiger Essigsäure mit verdünnter Pottaschelösung ausgeschüttelt. Aus mit Alkohol versetzter ätherischer Lösung wurde noch einige Male umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 96° konstant blieb. Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle waren warzenförmig, während sie aus Eisessig in feinen Nädelchen erhalten wurden.

Die Analyse des über H_2SO_4 im Exsikkator und vorher bei 60° im Trockenschrank getrockneten Acetylproduktes gab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{25}O(C_2H_3O)$
C = 72.36	72.27 %
H = 10.77	10.61 %

Ebenso gelang die Benzoylierung. Die Reinigung wurde ähnlich der des Acetylproduktes vorgenommen und das Benzoat ebenfalls aus Äther-Alkohol umkristallisiert. Die auf diese Weise erhaltenen Blättchen hatten, bei 60° im Trockenschrank und über H_2SO_4 im Exsikkator getrocknet, einen Schmelzpunkt von 106—107°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{25}O(C_6H_5CO)$
C = 80.02	80.98 %
H = 9.26	9.20 %

Wie aus den Analysen dieser Derivate hervorgeht, enthält das Gurjuresinol **ein** acetylierbares resp. benzoylierbares Hydroxyl, was uns berechtigt, für das Gurjuresinol die Formel $C_{15}H_{25}OH$ aufzustellen.

Nach den bisherigen Beobachtungen war nun zur Genüge festgestellt, daß es sich bei dem vorliegenden Körper nur um einen Alkohol handeln könne. Gleichwohl wurde noch sein Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin geprüft. Der Körper verhielt sich aber gegen beide indifferent.

Beim längeren Kochen mit einem Chromsäuregemisch bildete sich eine flüchtige Säure, so daß wohl offenbar Spaltung stattgefunden hatte. — Salpetersäure blieb ohne Einwirkung auf den Körper, Methoxyl ist nicht vorhanden.

Überblicken wir alle diese Resultate, so sehen wir, daß der vorliegende Körper eine Mittelstellung zwischen Alkohol und Phenol einnimmt. Das Gurjuresinol ist ein Harzalkohol oder Resinol.

c) In Java von Dipterocarpus turbinatus gesammelter Gurjunbalsam.

Dieser aus Java stammende, von mir gesammelte Balsam — die Menge betrug etwa 70 g — war sehr dickflüssig und durch Schleim- und Schmutzpartikelchen verunreinigt. Da in ihm ziemlich bedeutende Kristallanhäufungen wahrzunehmen waren, wurde zunächst die ganze dickflüssige Masse, soweit es möglich war, sie aus dem Glase zu entfernen, auf einen Tonteller gestrichen, der insbesondere das ätherische Öl aufsaugen sollte. Die getrocknete Masse wurde dann aus einem Gemische von Alkohol und Äther etwa 5—6 mal umkristallisiert; ebenso der Rest, der beim Entfernen der Hauptmasse im Gefäße an dessen Wandungen zurückgeblieben war.

Die auf diese Weise erhaltenen rein weißen, nadelförmigen Kristalle hatten, bei 60° im Trockenschrank und über H_2SO_4 im Exsikkator getrocknet, einen Schmelzpunkt von 126—129°; bei sehr langsamer Kristallisation aus verdünntem Alkohol wurden nach einigen Wochen mehrere Zentimeter große und ziemlich breite pyramidenförmige Kristalle erhalten, deren Form sehr an die des Neutralkörpers erinnerte, resp. an die des nachher zu besprechenden Gurjuresinols aus der Sammlung des pharmazeutischen Instituts. Die Reaktion der alkoholischen Lösung war neutral; Methoxyl war nicht zu konstatieren. Der Körper wurde Gurjuturboresinol genannt.

Das Gurjuturboresinol erwies sich als optisch inaktiv. Über die kristallographisch-optischen Eigenschaften schreibt Herr Dr. Hugi:

„Kristalle II. Es sind Kristalle bis 14 mm Länge, blätterig nach dem Prisma ausgebildet, durch feinste mikroskopische Einschlüsse mehr oder weniger getrübt. Kristalle wahrscheinlich dem rhombischen System zugehörend. Bestimmung nicht vollkommen sicher, weil die Winkel zwischen den Einzelindividuen bedeutende Differenzen aufweisen. Die Substanz ist stark lichtbrechend und auch ziemlich stark doppelbrechend. Der Achsenwinkel beträgt 80—90°. Auf den großen Flächen der Kristallblättchen tritt eine positive Bisectrix aus. Die Kristalle scheinen 2, allerdings nicht deutlich ausgeprägte Spaltbarkeiten zu besitzen, die eine nach (110), die andere nach (101)."

„Kristalle IIa. Von dieser Substanz liegt ein meßbarer Kristall vor. Die optischen Verhältnisse stimmen überein mit den Angaben von II. Da der Kristall IIa dünner und seine Endbegrenzung schärfer ist, lassen sich auch seine Winkel genauer messen. Auch dieser

Kristall erscheint durch mikroskopische Einschlüsse und skelettartige Wachstumsformen der Flächen getrübt."

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel von 3 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$ (oder $C_{10}H_{15}O$)
C = 79.33	79.47 %
H = 9.92	9.93 %

Wir haben dieses Resinol mit dem Namen Gurjuturboresinol belegt.

Brix[1]) fand eine Metacopaivasäure (Firma Trommsdorff) und eine Copaivasäure (Firma Merck) identisch, F. 126—129°, und erhielt:

	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$
C = 79.43	79.47 %
H = 10.40	9.93 %

Unser Gurjuturboresinol dürfte mit der Brixschen Metacopaivasäure identisch sein.

Sein Verhalten gegenüber Alkalien war, analog dem Hirschsohnschen Neutralkörper, völlig indifferent.

d) Gurjuresinol aus der Sammlung des pharmazeutischen Instituts in Bern.

Das als Gurjuresinol uns vorliegende Präparat stellte hübsche, große Tafeln dar. Es stammt ursprünglich aus der Flückigerschen Privatsammlung und entspricht dem kristallisierten Gardschanharz Flückigers. Es war aber von uns einem Reinigungsprozeß unterworfen worden durch Umkristallisieren.

Eine geringe Menge wurde pulverisiert, über Schwefelsäure getrocknet und der Schmelzpunkt genommen. Die Substanz schmolz glatt bei 132° C. Ein Teil davon, aus Alkohol umkristallisiert und bei 60° im Trockenschrank und über H_2SO_4 im Exsikkator getrocknet, hatte den Schmelzpunkt nicht verändert — die Kristalle waren also rein. Auch dieser Körper erwies sich gegen Alkalien vollständig resistent. Seine alkoholische Lösung war neutral, Methoxylgruppen waren nicht nachweisbar.

Auch dieses Resinol ist optisch inaktiv. Bezüglich der kristallographisch-optischen Eigenschaften erwähnte Herr Dr. Hugi folgendes:

„Kristalle I. Diese Kristalle sind für die mikroskopische Messung nicht günstig ausgebildet.

[1]) Monatshefte f. Chemie II, (1881), S. 516.

Die optischen Eigenschaften dieser Kristalle sind folgende: Stark lichtbrechend, starke Doppelbrechung. Achsenwinkel 80—90°. Optischer Charakter der Hauptzone an den nach der Vertikalachse ausgebildeten Kristallen ist positiv. Ebenso tritt in den großen Flächen der dünnprismatischen Kristalle eine positive Bisectrix aus."

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:
C = 81.02	81.08%
H = 11.96	11.71%

Der Körper ist also mit dem Neutralkörper, d. h. mit Gurjuresinol identisch.

e) Versuche mit Hirschsohns „Natronsalzen" aus Gurjunbalsam.

Die unter dieser Bezeichnung uns vorliegenden Körper waren von Herrn Dr. Hirschsohn in der Weise gewonnen, daß er die Benzin- und Petrolätherlösungen, welche er beim Reinigen des Bodensatzes (s. oben) erhalten hatte, mit einem gleichen Volumen verdünnter Natronlauge (1 Natronhydrat, 30 Wasser) gut schüttelte und der Ruhe überließ; nach ca. 1 Woche begannen sich an den Wandungen der Flaschen Kristalle auszuscheiden, und nach zwei Monaten wurde die obenstehende Benzinlösung so gut wie möglich von der unteren breiartigen, mit weißen Körperchen durchsetzten wässerigen Schicht getrennt.

Diese breiartige Masse wurde auf einem Kolatorium von der Flüssigkeit getrennt, und da die weißen Kristalle von der anhängenden braungefärbten Masse sich durch Schütteln mit Wasser einigermaßen trennen ließen, so wurde die Masse einem Schlemmprozeß unterworfen und auf diese Weise der als „unreines gurjunsaures Natron aus Gurjunbalsam" bezeichnete Körper erhalten. Die Flüssigkeiten wurden gemischt und eingedampft.

Die als rein bezeichneten Präparate waren aus den unreinen in der Weise dargestellt, daß sie in kochendem 70%igen Alkohol wiederholt gelöst und die Lösungen mit Äther versetzt wurden, wobei sich feine Kristallnadeln ausschieden.

Diese Präparate haben wir hauptsächlich zur Darstellung der „Säure" verwendet.

Die unreinen Körper stellten durchweg, ähnlich wie die des Neutralkörpers, dunkle, braune Massen dar, die sich jedoch ebenfalls infolge der Sprödigkeit leicht pulverisieren ließen. Der mikroskopische

Befund ergab auch, daß in einzelnen Proben kristallinische Fragmente zu finden waren, was hingegen in anderen nicht der Fall war. Es ist dies leicht erklärlich, denn Hirschsohn selbst schreibt, daß bei den aus verschiedenen Jahren stammenden Präparaten (vom Jahre 1887 bis zum Jahre 1897) in manchen Jahren beim Schütteln mit Natronlauge keine Kristallausscheidungen beobachtet werden konnten; es war dann in der wässerigen Lösung nur die erwähnte braungefärbte Masse wahrzunehmen, und wurde in diesem Falle alles zusammen zur Trockene gebracht.

Behufs Reinigung des Körpers wurde in gleicher Weise verfahren wie beim Neutralkörper; natürlich wurden auch dieses Mal besonders diejenigen Präparate in Arbeit genommen, die unter dem Mikroskope Kristalle erkennen ließen, denn die anderen ließen selbst nach monatelangem Stehen in alkoholischer Lösung keine Kristalle wahrnehmen.

Die braunen, derben Massen wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler längere Zeit mit 70 %igem Alkohol erhitzt und dann von den Verunreinigungen abfiltriert. Auch dieses Filtrat war sehr intensiv braun gefärbt. Die von Kristallen durchsetzte braune Masse wurde zunächst ebenfalls durch Schleudern mittelst einer Zentrifugiermaschine von der anhaftenden Mutterlauge gut befreit, welche Methode auch hier sehr gute Dienste leistete. Nach dem Auswaschen mit verdünntem Alkohol in der Zentrifugiermaschine wurden die Kristalle zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier durch häufiges Erneuern desselben abgepreßt, nach dem Trocknen wiederum in Alkohol gelöst und von neuem zur Kristallisation gestellt. Durch sehr häufiges Wiederholen dieses Prozesses, wobei die alkalisch reagierenden Mutterlaugen natürlich immer hellere Farbe annahmen, wurde der Körper schließlich in reinen weißen Blättchen erhalten, wenn zur alkoholischen Lösung Äther hinzugegeben wurde, was die Kristallisation beschleunigte, oder ohne Zusatz von Äther der Körper der Kristallisation überlassen. Ein Schmelzpunkt des so gereinigten Körpers war nicht zu nehmen, denn selbst bei 280° C. blieb der Körper volltändig unverändert.

Die alkoholische Lösung des reinen Körpers reagierte neutral. Eine 5 %ige weingeistige Lösung lenkte das polarisierte Licht nicht ab. Um zunächst eine Vorprüfung auf Natrium resp. auf das Vorhandensein einer Base zu machen, wurde eine geringe Menge der Substanz auf dem Platinbleche erhitzt und die Reaktion des erkalteten und angefeuchteten Glührückstandes festgestellt; dieselbe war denn auch deutlich alkalisch.

Der Natriumgehalt des bei 100° getrockneten Körpers wurde quantitativ bestimmt durch Veraschen der Substanz im Platintiegel mit einigen Tropfen H_2SO_4 und nochmaliges Glühen bis zur Gewichtskonstanz. Drei auf diese Weise ausgeführte Bestimmungen ergaben einen mittleren Gehalt von 3.6% Natrium.

Der oft umkristallisierte Körper wurde in Alkohol gelöst, die Lösung dann mit überschüssiger HCl versetzt, um den Körper in Freiheit zu setzen. Da nun aber der Körper in Alkohol löslich ist, wurde diese angesäuerte Lösung in viel Wasser gegossen, wobei sich ein feiner, ziemlich reichlicher Niederschlag bildete, der sich nach längerem Stehen absetzte. Der Niederschlag wurde gesammelt und mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen, bis keine Chlorreaktion mehr zu erhalten war. Nach dem Trocknen wurde der Körper in Alkoholäther gelöst zur Kristallisation beiseite gestellt. Die dabei erhaltenen Kristalle ähnelten schon äußerlich ganz denen des Neutralkörpers und konnten auch, je nach Anwendung des betreffenden Lösungsmittels, in denselben Kristallformen erhalten werden. Der Schmelzpunkt des bei 60° im Trockenschrank und über H_2SO_4 im Exsikkator getrockneten Körpers lag bei 129—130° (Schmelzpunkt des Neutralkörpers 131—132°). Die alkoholische Lösung war neutral, Methoxyl war nicht nachweisbar.

Gegen polarisiertes Licht verhielt sich eine 5%ige alkoholische Lösung indifferent. Die kristallographisch-optische Untersuchung (Kristalle V, VI (III, IV) durch Herrn Dr. Hugi ergab Identität mit dem Neutralkörper, weshalb wir hinsichtlich dieses Verhaltens auf die diesbezüglichen Angaben (oben) verweisen.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel von 4 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:
C = 81.27	81.08%
H = 11.88	11.71%

Die Differenz dieser Verbrennungszahlen ist mit denen des Neutralkörpers verglichen, eine so geringe, daß wir beide Körper als identisch ansehen können. Der Körper ist gleichfalls Gurjuresinol.

Die Prüfung dieses Körpers gegen Alkalien ergab aber, daß eine ätherische Lösung geringe Mengen an Alkalien abgab, was beim Neutralkörper durchaus nicht der Fall war. Diese Feststellung war insofern von Bedeutung, als dadurch nachgewiesen war, daß der als Natronsalz vorliegende Körper kein reiner war, sondern aus einem Gemische bestand, dessen Hauptbestandteil wohl als identisch mit dem

Neutralkörper angesprochen werden darf; denn die sehr geringe Differenz des Schmelzpunktes sowohl, wie die Differenz bei der Analyse dürfte wohl auf eine minimale Beimengung eines anderen Körpers zurückzuführen sein. Wie bereits erwähnt, war ja die Identität auch durch die kristallograpisch-optische Untersuchung des Herrn Dr. Hugi (Kristalle V, VI) bestätigt.

Da nun dieses Präparat beim Schütteln oder besser beim Kochen mit Wasser unter starkem Schäumen sich teilweise löste, wurde eine größere Partie des Körpers durch Kochen mit viel Wasser extrahiert, mehrere Male filtriert, bis das Filtrat ganz klar war, und dieses dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Am besten setzten sich die dabei erhaltenen Fällungen durch Schütteln in einer Flasche zu Boden; dieselben wurden gesammelt, gut ausgewaschen und dann getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die Substanz in Äther gelöst und sodann mit 1 %igem Natronhydrat mehrmals ausgeschüttelt, die alkalischen Flüssigkeiten auf dem Dampfbade von darin gelöstem Äther befreit, in salzsäurehaltiges Wasser gegeben und die gut ausgewaschenen Fällungen getrocknet.

Mit diesem Körper, der den Charakter einer Säure trug, wurden sodann Kristallisationsversuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln gemacht. Am besten erwies sich zur Kristallisation ein Gemisch von etwa 4—5 Teilen Äther, 1 Teil Methyl- und 1 Teil Äthylalkohol. Aus dieser Flüssigkeit wurde die Säure in schönen, rein weißen, drusenartig vereinigten Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt des bei 60° im Trockenschrank und im Exsikkator über H_2SO_4 getrockneten Körpers lag bei 254—255°.

Eine 5 %ige weingeistige Lösung verhielt sich optisch inaktiv. Methoxyl war nicht nachweisbar.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{16}H_{26}O_4$
C = 68.33	68.09 %
H = 8.50	9.22 %

Die Molekulargewichtsbestimmung (mit Aceton) ergab:

1.	2.	3.	4.	5.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{16}H_{26}O_4$:
269	277	286	277	284	278	282

Es stimmt also das Molekulargewicht mit der Formel $C_{16}H_{26}O_4$ gut überein. Wir nannten die Säure Gurjoresinolsäure.

Salze dieser Säure zur Feststellung der Basizität darzustellen, sowie andere Versuche zur näheren Aufklärung ihrer Konstitution vorzunehmen, war infolge der geringen Ausbeute an kristallisierendem Material nicht möglich.

Die Formel für das saure Natriumsalz $C_{16}H_{25}NaO_4 \cdot C_{16}H_{26}O_4$ verlangt einen Gehalt von 3.92 % Na. Durch Berechnung aus der Titration gefunden 4.30 % Na.

*   *
*

Die Bodensätze, welche sich bisweilen im Gurjunbalsam bilden, enthalten also größere Mengen von krystallinischen Substanzen. Diese Körper tragen den Charakter von Phenolen, sind farblos und kristallisationsfähig. In Alkalien sind sie unlöslich. Zu den Phytosterinen (Cholesterinen) ließen sich mannigfaltige Beziehungen feststellen; Mach hat bereits solche zu den Terpenen konstatiert.

Vergleicht man die Angaben früherer Autoren mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen, so findet man, daß alle die Präparate, die in den Preiskuranten der Drogenfirmen unter dem Namen kristallisierte Copaivasäure, Metacopaivasäure angeführt sind oder waren, offenbar alle aus Gurjunbalsam stammen, denn sie verhalten sich alle völlig indifferent gegen Alkalien und sind somit gar nicht als Säuren zu betrachten; sie zeigen große Übereinstimmung mit den verschiedenen von uns untersuchten und diese wiederum teilweise Beziehungen unter sich.

Dem Hirschsohn'schen Neutralkörper (Gurjuresinol), der sich völlig indifferent gegen Alkalien verhielt, kommt die Formel $C_{15}H_{26}O$ zu, F. 131—132 °; er lieferte ein Monoacetyl- und ein Monobenzoylderivat.

Das Hirschsohn'sche Natronsalz besteht aus einem Gemische von Neutralkörper (Gurjuresinol) mit einer Säure resp. deren Alkalisalz. Für diese Säure wurde die Formel $C_{16}H_{26}O_4$ aufgestellt, F. 254—255 °.

Ein aus verbürgt echtem, von mir in Java selbst gesammelten Balsam von Dipterocarpus turbinatus dargestellter Neutralkörper (Gurjuresinol) zeigt eine andere Zusammensetzung, indem sich für ihn die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ aufstellen ließ, F. 126—129 °. Sowohl der Schmelzpunkt als auch die Elementaranalysen stimmen mit der Brixschen „Copaivasäure" Merck, und der „Metacopaivasäure" Trommsdorff überein, während andererseits das ursprünglich aus der Flückigerschen Privatsammlung stammende und Flückigers kristallisiertem Gardschanharz entsprechende Gurjuresinol identisch mit Hirschsohns Neutralkörper, Ketos Copaivasäure des Handels und Machs Metacholestol ist. Bei früheren Autoren handelte es sich teilweise um die Untersuchung von Materialien, deren Provenienz sehr unsicher war, so daß gewisse Abweichungen auch leicht erklärlich sind.

Schwer zu beantworten ist die Frage, woher es kommt, daß die meisten Gurjunbalsame des Handels keinerlei kristallinische Bestand-

Tabellarisch

Name und Autor	Herkunft	% C	% H
Copaivasäure von Gehe & Cie. (Flückiger)	Gurjunbalsam unbek. Herkunft	81.15 resp. 81.12	11.11 resp. 11.38
Metacholestol (Mach)	Gurjunbalsam unbek. Herkunft	(81.81)[1]	(10.9)[1]
Copaivasäure des Handels (Keto)	Gurjunbalsam unbek. Herkunft	81.23	12.0
Gurjuresinol	Aus Hirschsohns Neutralkörper	81.11	11.99
Gurjuresinol	Aus Hirschsohns alkoholischer Natronsalzlösung	81.27	11.88
Gurjuresinol aus der Sammlung des pharm. Instituts	Gurjunbalsam unbek. Herkunft	81.02	11.96
Gurjoresen	Ostindien	77.59	10.26
Metacopaivasäure (Trommsdorff) Copaivasäure, (Merck) Brix	—	79.43 resp. 79.3	10.40 resp. 10.39
Gurjuturboresinol	Dipterocarpus turbinatus Java	79.33	9.93

teile enthalten, einige jedoch Bodensätze absetzen, aus denen sich Körper mit ganz hervorragendem Kristallisationsvermögen gewinnen lassen. Es können hier drei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Entweder sind die kristallinischen Bestandteile durch die Behandlung des Balsams an Ort und Stelle, dort, wo der Balsam für den Handel hergerichtet wird, durch Kolieren, Filtrieren usw. entfernt worden, oder sie sind durch die Behandlung des Balsams, z. B. durch Erhitzen, in amorphe Körper übergeführt worden. Bei den Balsamen, welche kristallinische Bodensätze absetzen, müßte alsdann angenommen werden, daß die kristallinischen Bestandteile weder entfernt noch durch Erhitzen in amorphe Körper übergeführt worden sind. Eine zweite Erklärung wäre die, daß die Art der Gewinnung den Unterschied bedingt. Es ist natürlich nicht dasselbe, ob der Balsam durch einfaches Anschneiden oder Anbohren oder durch ein Verfahren gewonnen wird, bei dem Feuer zur Anwendung kommt (Anschwelen). Es gibt aber noch eine dritte Erklärung für diese Erscheinung. Es wäre auch möglich, daß die Balsame mit kristallinischen Abscheidungen von

[1]) Da Mach nur die Formel, nicht auch die Verbrennungsresultate angibt, berechneten wir letztere selbst der Übersicht resp. Vollständigkeit halber.

Übersicht.

Formel		Schmelzpunkt	Eigenschaften
$C_{28}H_{46}O_2$		126—130°	Gelang nicht zu acetylieren, indifferent gegen Alkalien.
$C_{15}H_{23}OH$		—	Alkoholnatur bestätigt; Mach betrachtet den Körper als Sesquiterpenalkohol und erstes Glied einer Cholesterinreihe.
$C_{15}H_{26}O$	$C_{15}H_{25}(OH)$	132°	Indifferent gegen Alkalien.
$C_{15}H_{26}O$		131—132°	Indifferent gegen Alkalien; acetylierbar und benzoylierbar.
$C_{15}H_{26}O$		129—130°	Ganz geringe Spuren gehen an Alkalien.
$C_{15}H_{26}O$		132°	Indifferent gegen Alkalien.
$C_{17}H_{28}O_2$		40—43°	Besitzt einen Stich ins Gelbliche; indifferent gegen Alkalien.
$C_{20}H_{28}(OH_2)$ resp. $C_{20}H_{30}O_2$		126—129°	Indifferent gegen Alkalien; Diacetylprodukt.
$C_{20}H_{30}O_2$		126—129°	Indifferent gegen Alkalien.

anderen Arten abstammen wie die amorphen Balsame. Daß hier offenbar Unterschiede bestehen, lehrt die Tatsache, daß das Resinol, welches aus einem Balsam isoliert wurde, der von Dipterocarpus turbinatus gesammelt wurde, nicht identisch war mit dem Resinol aus den kristallinischen. Bodensätzen.

Nehmen wir an, daß die Analyse des Gurjoresens aus amorphem Handelsbalsam zuverlässige Zahlen lieferte (die Zahlen können, da der Körper amorph ist, nur als vorläufige betrachtet werden), so erhalten wir folgende Reihe für die Neutralkörper der Gurjunbalsame:

Gurjuresinol, kristallisiert.
(Identisch mit Hirschsohns Neutralkörper, Ketos Copaivasäure des Handels und Machs Metacholestol) $C_{15}H_{26}O$.

Gurjoresen, amorph . . . . $C_{17}H_{28}O_2$.

Gurjuturboresinol, kristallisiert.
(Identisch mit Brix Copaivasäure von Merck und der Metacopaivasäure von Trommsdorff) . . . $C_{20}H_{30}O_2$.

Diese Körper werden wohl, wie ihre Formeln zeigen, in naher Beziehung zu einander stehen (vgl. auch die obige Tabelle).

Mit den Säuren dürfte es sich ähnlich verhalten. Sie treten übrigens so stark in den Hintergrund, daß sie, wie auch schon die Säurezahlen der Gurjunbalsame zeigen, neben den resenartigen Resinolen nicht in Betracht kommen.

Das Gurjuresinol bildet, mit dem Amyrin zusammen, eine besondere Klasse der Resinole: die resenartigen Resinole, d. h. sie sind Harzalkohole, die in Alkalien unlöslich sind, trotzdem sie eine Hydroxylgruppe enthalten. Beide Körper sind wahrscheinlich auch nahe mit einander verwandt, denn wenn man die Formel des Gurjuresinols verdoppelt, erhält man eine dem Amyrin sehr nahe stehende Formel, nämlich $C_{30} H_{52} O_2$. Amyrin hat die Formel $C_{30} H_{50} O$; der Unterschied ist ein $H_2 O$.

Auch zu den Koniferenharzsäuren stehen Amyrin und Gurjuresinol offenbar in Beziehungen, wie einerseits aus der Formel und den Cholestolreaktionen, andererseits aus den ähnlichen Produkten der Zinkstaubdestillation hervorgeht.

f) Der Harzbalsam von Dipterocarpus tuberculatus Roxb. (In-Öl.)

Dipterocarpus tuberculatus, im burmesischen Eng oder In (weiblicher In oder Inma) genannt, liefert in Burma und Chittagong einen Gurjunbalsam (Kanyinöl) ähnlichen, aber dickeren Harzbalsam. Jedenfalls werden in Indien In-Öl und Kanyin gut unterschieden. Die Gewinnung des Balsams erfolgt im Prom- und Tharawaddydistrikt. Man macht eine tiefe, halbrunde, oben konvexe, $^1/_3$ des Stammumfanges einnehmende Höhlung in das Holz am Fuße des Stammes und bringt an der Basis der Höhlung eine Rinne an, damit der Balsam ausfließen kann. Nach einigen Tagen wird der über der Höhlung befindliche Teil des Holzes von neuem abgeschnitten (chipping) und dies öfter wiederholt — also eine Lache angelegt — bisweilen, aber nicht immer wird die Schnittfläche erhitzt, Erhitzung ist jedenfalls hier nicht nötig. Die Wunden sind schließlich beinahe 2 m lang und ca. 60 cm breit (Oliver).

Die Methode ähnelt also der amerikanischen Harzungsmethode (s.d).

Man sammelt das Öl 4—10 mal im Monat, vom August bis Februar.

Auch das angetrocknete Harz wird gewonnen und zu Fackeln verarbeitet.[1]) Seine Bestandteile sind nicht bekannt.

---

[1]) Dictionary of economic products of India III, p. 160.

C. Resinolsäureharze.

Unter diesem Namen mögen die Harze der Coniferen und Caesalpinioideen zusammengefaßt werden. Da sie Harzsäuren (Resinolsäuren) enthalten und diese ihnen den Charakter geben, ist der Name vielleicht noch bezeichnender als der sonst auch wohl übliche: Terpenharze, der die Beziehungen dieser Harze zu den Terpenen andeuten soll.

I. Coniferenharze.

Die harzliefernden Coniferen sind sehr zahlreich. Immerhin ist die eigentliche Harzproduktion auf nur wenige Arten beschränkt; besonders kommen in Betracht:

1. In Europa

Pinus maritima Poiret (P. Pinaster Sol.), Seestrandfichte, Seekiefer;

P. Laricio Poiret (P. austriaca Tratt., P. nigricans Host., P. nigra Arn.), Schwarzföhre, Schwarzkiefer;

P. Mughus Scop. (P. Pumilio Haenke), Latschenkiefer, Krummholz, Knieholz, Zwergkiefer;

P. silvestris L., Kiefer, Föhre, Weißföhre;

P. halepensis Moll., Aleppofichte;

P. Cembra L., Zirbelkiefer, Arve;

Picea excelsa L. (Picea vulgaris Link, Abies excelsa Lam., Pinus Picea Du Roi), Fichte, Rottanne, Schwarztanne, Norway spruce;

Abies pectinata DC. (Pinus Abies Du Roi), Edeltanne, Silbertanne, Weißtanne;

Larix europaea DC. (L. decidua Mill., Pinus Larix L.), Lärche.

2. In Nordamerika

Pinus australis Mich. (P. palustris Mich. Fil.), Yellow pine, Pitch pine, Broom pine, Longleaf pine, Sumpfkiefer;

P. palustris Mill., Southern Pitch pine, S. Yellow pine, Long leaved pine, Longleaf pine, wohl mit der vorhergehenden identisch oder eine Varietät davon;

P. heterophylla (Ell.) Sudworth, Cuban pine;[1])

[1]) P. australis findet sich besonders auf trocknem, P. heterophylla auf nassem Grund.

(P. Taeda L. Old field pine, Francincense pine, White pine Loblolly pine);
(P. echinata Mill., Shortleaf pine, Yellow pine);
(P. glabra Walt., Spruce pine);
(Pinus rigida Mill., Pitch pine);
Pinus Strobus L., Weymouthkiefer, White pine;
P. resinosa Ait., Red pine, Norway pine;
P. cubensis Grieseb., Swamp pine, Cuban pine, Slach pine, Bastard pine;
P. Fraseri Pursh., Double fir;
Abies balsamea Mill. (A. balsamifera Mich., Pinus balsamea L.), Balsam Fir., Balsamtanne;
A. canadensis Mich., Hemlock Spruce, Canadische oder Schierlingstanne;
(Tsuga canadensis Hemlock).

3. In Mittelamerika

Pinus religiosa;
P. Hartwegii Lindl. (P. Iztacihuatlii Roezl).

4. In Asien

Pinus orientalis Link.;
P. longifolia Roxb., Cheer pine, Emodi pine, Long leaved pine, Ganda beroza, Salla (Hind.);
P. Merkusii Jungh. et de Vriese, (P. sumatrana Jungh., P. latteri Mason) Tinyu (Burm.);
P. Khasiana Griff. (P. Khasya Royle), Khasia Dingsa, Tinyu (Burm.);
Dammara orientalis Lam., (D. alba Rumph., Agathis loranthifolia Salisb.);
Pinus excelsa Wall. (P. pendula Griff., P. Griffithii M'Celland), Indian blue pine, Five leaved pine, Chir;
Pinus Gerardiana Wall., Neosia pine, Edible pine;
Pinus Thunbergii Parl. (P. Massoniana Sieb. et Zucc., P. densiflora Host., P. silvestris Thunb.);
Abies Smithiana Loudon;
Cedrus Deodora Loudon, Kebukatel.

5. In Afrika

Callitris quadrivalvis Vent., (Thuja articulata Vahl, Frenella Fontanesii Mirb.).

6. In Australien
   Callitris Preissii Miq., (C. robusta R. Br., Frenella robusta Cunn.);
   Dammara australis Don.

Die Methoden der Harznutzung oder Harzung sind am besten bei den Coniferen ausgebildet, da sie die größten Mengen wertvoller Harzprodukte liefern.

Man unterscheidet hier zunächst drei Methoden:

1. das französische Verfahren (mit dem pot),
2. das amerikanische Verfahren (mit dem box),
3. das österreichische Verfahren (mit dem Grandel).

Alle drei werden weiter unten bei den einzelnen Produkten beschrieben. Das französische ist das beste.

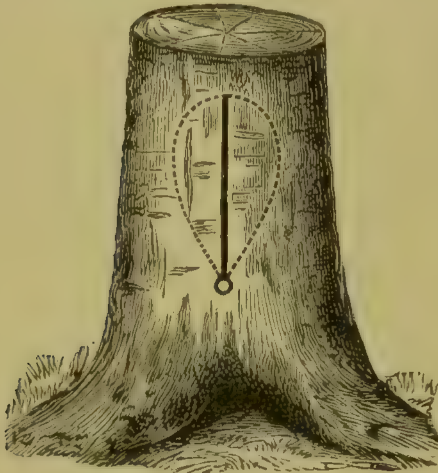
Immer werden bei diesen Verfahren große offene Wunden am Baume angelegt und dauernd offen gehalten.

Die Frage, ob derartige umfangreiche Verwundungen („Lachen", „Laschen" oder „Lachten") den Baum schädigen und besonders das Holz minderwertig machen, ist viel studiert worden. Im allgemeinen darf gesagt werden, daß das „Harzen" oder „Pechen", wenn es vernünftig betrieben wird, den Baum nicht erheblich schädigt. Unvernünftig betrieben führt es natürlich zu mannigfachen Schädigungen, ja schließlich zum Tode.

Die beim „Harzen" angebrachten Verwundungen sind sehr verschiedener Art, auch das Auffangen des ausfließenden Balsams erfolgt auf eine sehr verschiedene Weise. Immer aber geht bei dem mehr oder weniger langen Wege, den der austretende Balsam fließen muß, ehe er den Behälter erreicht, mehr oder weniger Terpentinöl durch Verdunstung verloren. Auch kann das freigelegte Holz durch Austrocknen Sprünge erhalten, und durch Invasion von Pilzen oder durch Attacken von Insekten Schädigungen erfahren.

H. Mayr hat daher vor einiger Zeit ein neues Verfahren (Fig. 17 bis 20) vorgeschlagen, das die oben angegebenen Übelstände zu beseitigen sucht. Zunächst wird im Frühling mit einem Bohrer etwa 30 cm über dem Boden ein schräg nach oben ansteigendes Loch in den Stamm an der Südostseite geschlagen, das den Durchmesser der Ausflußrinne besitzt. Von dem Loche aus wird nun mit der Axt ein etwa 50 cm langer vertikaler Einschnitt bis zum Cambium gemacht (Fig. 17) und zu beiden Seiten des Einschnittes mit dem auch sonst üblichen Fichtenschäleisen (Fig. 19) die Rinde, ohne sie zu zerreißen, vom Holze abgehoben. Die abgehobene Stelle soll etwa Herzform haben. Dann werden, um eine Wieder-

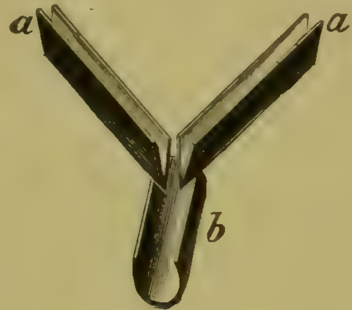
anheilung der Rinde zu vermeiden, an jeder Seite des Einschnittes etwa 3 gefaltete Blechstreifen zwischen Rinde und Holz so eingeschoben, daß sie schräg nach außen und unten gerichtet sind. Dann werden an der Basis zwei gegen die in das Loch



Figur 17.

Neues Harzungsverfahren von H. Mayr.

Anbohrung und erster Anschnitt des Stammes. Nach Andés.



Figur 18.

Neues Harzungsverfahren von H. Mayr.

Rinne. *a*. Zuleitungsrinne, *b*. Ausflußrinne.

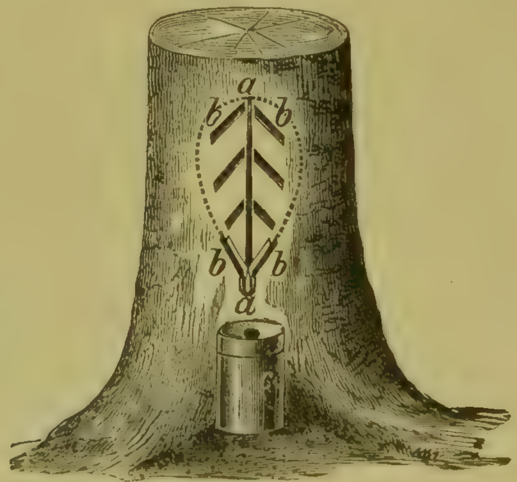
gesteckte Ausflußrinne konvergierende schräg nach oben gerichtete kurze Blechrinnen eingeschoben (Fig. 18) und unter die Ausflußrinne ein Gefäß



Figur 19.

Neues Harzungsverfahren von H. Mayr.

Rindenschäler. Seiten- und Flächenansicht.



Figur 20.

Neues Harzungsverfahren von H. Mayr.

Stamm mit Rinne und Ausflußgefäß, *aa*. Rindenspalte, *b*. Blechrinnen, *c*. Auffanggefäß. Die punktierte Linie begrenzt die unter der Rinde von dieser losgelöste Holzfläche.

gesetzt, das einen trichterförmigen Deckel mit kleiner Öffnung besitzt (Fig. 20). Im folgenden Jahre wird das Gleiche 50 cm höher ausgeführt und das Gefäß mit einem Nagel am Baum befestigt.

Die Mayrsche Methode bezweckt, die Verdunstung des Öls möglichst zu verhindern, das Regenwasser tunlichst von Wunde und Aufnahmsgefäß abzuhalten und die Wunde dauernd durch die Rinde gegen Pilze, Tiere, Sonnenbrand usw. zu schützen.

Ob sich diese Methode bewährt, besonders ob sie zu einem ergiebigen Harzfluß führt, muß die Zukunft lehren.

Bei der Gewinnung des Lärchenterpentins (s. diesen) wird eine umfangreiche Verletzung schon jetzt vermieden, indem man Bohrlöcher anlegt. Bei der Gewinnung des Tannenbalsams und des Kanadabalsams (s. diese) werden überhaupt keine Wunden angelegt, sondern die natürlichen Balsambeulen angestochen und zum Ausfließen gebracht.

Die Harze der Coniferen, die Terpenharze par excellence, bilden eine Gruppe für sich, die zahlreiche Glieder besitzt. In der Einleitung habe ich (S. 28) eine Gruppierung der Produkte versucht und auf S. 513 ist ein Verzeichnis der Coniferen, von denen Harzprodukte gewonnen werden, abgedruckt.

Immer finden sich die Coniferenharze in Form von Balsam als Terpentin[1]) in der Pflanze und zwar immer in schizogenen Sekretbehältern, die sich allerdings bisweilen lysigen erweitern oder zu großen Balsamhöhlen anschwellen. Nur die Harzgallen (s. diese) bilden eine Ausnahme. Bei ihnen ist rein lysigene Genese beobachtet.

Bei den Coniferenharzen sind die Produkte des primären von denen des sekundären und eigentlichen Harzflusses scharf geschieden. Die Produktion großer Harzmassen ist stets an sekundären Harzfluß geknüpft.[2])

Die die Harzsubstanz, das Reinharz, der Coniferenharze begleitenden ätherischen Öle, die unter dem Namen „Terpentinöle" zusammengefaßt wurden, enthalten vorwiegend Terpene der Formel $C_{10}H_{16}$ — bald links bald rechts drehende — Berthelot[3]) nannte das linksdrehende Terebenten, das rechts drehende Australen. Wallach[4]) führte den Namen l- und d-Pinen ein.

Daneben finden sich (als Produkte der Einwirkung der bei der Autoxydation entstehenden Substanzen auf das Pinen) Dipenten und polymere Terpene im Terpentinöl, sowie auch sehr wahrscheinlich

[1]) Der Name Terpentin wurde ursprünglich für den Harzbalsam von Pistacia Terebinthus benutzt, den sogen. Chios- oder Cyprischen Terpentin (s. d.), und erst später auf die Coniferen-Terpentine übertragen.

[2]) Vgl. das Kapitel Harzfluß im botanischen Teil.

[3]) Compt. rend. 55 (1862).

[4]) Lieb. Ann. 227 (1885), S. 300.

Kampfen und Fenchen. l-Kampfen wiesen Schimmel u. Co.[1]) im amerikanischen Terpentinöl nach.

Die Literatur der Coniferenharze[2]) ist sehr umfangreich. Sie haben von jeher die Chemiker beschäftigt. Besonders verdanken wir in früherer Zeit John, Unverdorben, Baup, Trommsdorff, Rose, Siewert, Maly, Duvernoy, Strecker, Liebermann, Laurent, Cailliot, Bruylants, dann auch Flückiger, Emmerling, Kelbe, Valente, Dietrich, Ducommun, Haller, Rimbach u. a. Untersuchungen über dieselben.

Da ich über die früheren Arbeiten schon im historischen Teile ausführlich berichtet habe (vgl. S. 96, 100, 103, 107, 108, 113, 114, 116—120, 162, 164, 175, 182—185), will ich an dieser Stelle nur den derzeitigen Stand unserer Kenntnisse mit einigen Worten skizzieren. In der ersten Auflage dieses Buches hieß es: „Es darf zunächst jetzt als erwiesen betrachtet werden, daß die beiden Hauptprodukte, das amerikanische Kolophonium und der französische Galipot meist zwei verschiedene Säuren resp. Säuregruppen enthalten, das amerikanische Kolophonium die Abietinsäure[3]), der Galipot die Pimarsäuren.[4]) Es sind namentlich die Arbeiten von Mach einerseits und Vesterberg andererseits, die unsere Kenntnisse über diese Körper neuerdings erweitert haben (s. oben S. 180—184).“ Neuerdings hat aber, wie weiter unten ausgeführt werden soll, Vesterberg gezeigt, daß beide Säuren auch neben einander in demselben Harze vorkommen können. Mach[5]) gibt der Abietinsäure die Formel $C_{19}H_{28}O_2$. Danach wäre dieselbe weder identisch noch isomer mit der Pimarsäure, der nach Vesterberg[6]) die alte Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zukommt, wohl aber wären beide homolog, sie unterscheiden sich durch ein CH_2. Die Differenzen der Analysen sind allerdings gering, besonders was den Wasserstoff betrifft.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1887 Oktober.

[2]) Gute Übersichten in den Berner Dissertationen von Weigel, Brüning und Studer (s. weiter hinten). Vgl. ferner Herlant, Etude sur les principaux products résineux de la famille des Conifères. Bruxelles 1876; Morel, The Turpentines and resinous products of the Coniferae Pharm. Journ. 1877.

[3]) Der Name wurde 1826 von Baup einer von diesem aus dem Harze von Pinus Abies isolierten krist. Säure gegeben und von Maly auf die Säure aus Kolophonium übertragen. Das Harz von Pinus Abies enthält nach Ducommun in der Tat Abietinsäure in unserem heutigen Sinne. Cailliot's „Abietinsäure“ (Journ. de pharm. 16 (1830), p. 436), die derselbe aus Straßburger und Kanadischem Terpentin erhielt, ist wohl etwas anderes, aber jedenfalls nahe verwandt damit.

[4]) Der Name stammt von Laurent, Baup nennt sie Acide pinique.

[5]) Monatshefte f. Chem. 14 (1893).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. 19 (1886), S. 2167.

	Abietinsäure[1] nach Mach						Dextropimarsäure nach Vesterberg		Dextropimarsäure nach Mach
C =	78.62	78.78	78.83	78.91	78.88		79.28	79.29	79.33
H =	9.74	9.92	9.84	9.89	9.91		9.96	10.64	10.00
C =	78.92	78.93	78.90	78.95	78.89	78.94			
H =	9.84	9.85	9.82	9.86	9.81	9.86			
	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$						Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$		
C =	79.17						79.47 %		
H =	9.72						9.93 %		

Jedenfalls dürfte die Malysche Abietinsäure-Formel $C_{44}H_{64}O_5$ ausgeschlossen sein, die C = 78.57 H = 9.52 verlangt. — Auch die Molekulargewichtsbestimmung schließt diese Formel aus, desgleichen ist die Dietrichsche Formel $C_{40}H_{56}O_4$ ausgeschlossen — und die Siewertsche (von Strecker bestätigte) Abietinsäure-Formel $C_{20}H_{30}O_2$ erscheint nach Obigem unwahrscheinlicher als die Machsche, ist aber nicht ganz auszuschließen.

Identisch sind Abietinsäure und Dextropimarsäure keinesfalls. Das zeigt schon ihre verschiedene Kristallform, die bei der Dextropimarsäure rhombisch (sphen. hemiedrisch), bei der Abietinsäure triklin ist. Beide Kristallformen sind, wie ich mich oft überzeugt habe, auch bei oberflächlicher Betrachtung nicht zu verwechseln. Pimarsäure kristallisiert in derben Drusen, Abietinsäure in Blättchen, ähnlich dem Gips. Auch der Schmelzpunkt differiert. Er beträgt bei Dextropimarsäure 210—211°, bei Abietinsäure 153—154°. Das Drehungsvermögen endlich ist gerade entgegengesetzt, bei Dextropimarsäure ist $[\alpha]D = + 59.2$, bei Abietinsäure $= - 69.96$.[2])

Ein sehr gutes, in Vergessenheit geratenes Unterscheidungsmittel zwischen Abietinsäure und Pimarsäure haben Dietrich und Ducommun[3]) in dem Verhalten gegen Ammoniak aufgefunden: die Abietinsäure bildet mit Ammoniak eine nicht kristallisierende gelatinöse Seife, die Pimarsäure hingegen ein sehr schön kristallisierendes saures Ammonsalz.[4]) Vesterberg[5]) benutzte diese Reaktion neuerdings, um Abietinsäure neben Pimarsäure nachzuweisen. Es gelang ihm zu

---

[1]) Zusammenstellung der analytischen Zahlen bei Mach a.a.O. S. 200.

[2]) Daß Abietinsäure bei der Kalischmelze unter anderem Bernsteinsäure liefert, hat Aweng gezeigt.

[3]) Chem. Zeit. 1885. S. 1591 und Thèses Bern 1883 und 1885. Vgl. auch Perrenouds zusammenfassendes Referat über Dietrichs und Ducommuns Arbeiten in d. Verhandl. d. Naturforschervers. Straßburg 1885 S. 373.

[4]) Vesterberg, Ber. d. chem. Ges. 19 (1886) 2170 und 20 (1887) S. 3252.

[5]) Ber. d. chem. Ges. 1905 S. 4127. Die früheren Mitteilungen V.'s über die Coniferenharzsäuren finden sich: Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) S. 3331. 19 (1886) 2167. 20 (1887) 3248 und 36. (1903) 4200.

zeigen, daß im französischen Galipot neben wenig Pimarsäure viel Abietinsäure vorkommt. Umgekehrt fand Rimbach[1]) in amerikanischem Kolophonium Dextropimarsäure.

Nun hat aber Vesterberg gezeigt, daß die Dextropimarsäure von einer geringen Menge einer anderen Säure begleitet wird, die er wegen ihres anderen Drehungsvermögens ($[\alpha]_D = -272$) Laevopimarsäure genannt hat, die zwar die gleiche prozentische Zusammensetzung wie die Dextropimarsäure besitzt, aber, abgesehen von dem abweichenden Drehungsvermögen, auch einen anderen Schmelzpunkt ($= 140-150^0$) zeigt, die sich demnach der Abietinsäure nähert. Aber identisch ist auch diese mit der Abietinsäure nicht. Sie dreht sehr stark nach links.

Immerhin luden die Untersuchungen Vesterbergs dazu ein, den Versuch zu machen, auch die Abietinsäure noch zu zerlegen. Da Vesterberg sowohl bei der Pimarsäure als auch beim Amyrin eine solche Zerlegung gelungen ist, erschien es als nicht ausgeschlossen, daß sie auch bei der Abietinsäure gelingen werde, und sie ist (vgl. den Abschnitt Kolophonium) in der Tat gelungen. Ich komme damit auf die alte Unverdorbensche Vorstellung zurück, daß die Sylvinsäure im Kolophonium von „Pininsäure“ begleitet wird.

Auch die Salzbildung weicht bei den beiden Säuren ab. Die Abietinsäure bildet neben neutralen Salzen, die sehr schwer zu erhalten sind, z. B. dem Kaliabietat $C_{19}H_{27}O_2K$, dem Baryumabietat $(C_{19}H_{27}O_2)_2Ba$, auch saure Salze verschiedener Zusammensetzung, z. B. ein saures Kaliumsalz $C_{19}H_{27}O_2K \cdot 3(C_{19}H_{28}O_2)$, ein saures Ammonsalz $C_{19}H_{27}O_2NH_4 \cdot C_{19}H_{28}O_2$. Alle Salze sind schwer darzustellen. Die Dextropimarsäure dagegen liefert leicht neutrale Salze: Kaliumsalz $C_{20}H_{29}O_2K \cdot xH_2O$, ein Natriumsalz $C_{20}H_{29}O_2Na \cdot 5H_2O$, ein Ammoniumsalz $C_{20}H_{29}O_2NH_4 \cdot H_2O$, ein Silbersalz $C_{20}H_{29}O_2Ag$, ein Baryumsalz $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba \cdot 9H_2O$, ein Calciumsalz $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca \cdot H_2O$).

Beide Säuren sind also einbasisch, verhalten sich aber bei der Salzbildung ganz verschieden.

Mit der Sylvinsäure ist Dextropimarsäure nicht identisch, doch scheint es, daß sie durch HCl in die isomere Sylvinsäure übergeführt werden kann.

Übrigens fand Vesterberg im Galipot außer Dextropimarsäure (α-Pimarsäure) und Lävopimarsäure (β-Pimarsäure) noch eine dritte Säure in den in Natron leicht löslichen Anteilen. Es ist dies vielleicht die dritte Säure Cailliots, denn schon diesem war es gelungen, die Galipotpimarsäure in drei Säuren zu zerlegen, in Dextropimarsäure,

[1]) Ber. d. Pharm. Ges. 6 S. 61.

Pyromarsäure und eine schwach links drehende Säure. Die Pyromarsäure Cailliots ist übrigens nicht reine Lävopimarsäure, sondern ein Gemisch dieser mit Dextropimarsäure. Was die Sylvinsäure Unverdorbens, sowie dessen Pininsäure sind, ist heute schwer zu sagen, da das Ausgangsmaterial unsicher ist. Beide sind jedenfalls unreine Substanzen gewesen. Vielleicht ist Sylvinsäure (β-Harz des Terpentins) unreine Pimarsäure und Pininsäure (α-Harz des Terpentins) unreine Abietinsäure gewesen. Denn Unverdorben sagt, daß Kolophonium vorzüglich aus Pininsäure bestehe und erhielt Sylvinsäure unter anderem aus dem Harze von Pinus silvestris, welches nach Ducommun Pimarsäure enthält. Gewöhnlich wird aber, so auch von Liebermann, Sylvinsäure als synonym mit Abietinsäure gebraucht, obwohl Maly die beiden Namen für verschiedene, nebeneinander im Fichtenharz vorkommende Substanzen benutzt oder aber den Namen Sylvinsäure für Zersetzungsprodukte der Abietinsäure (Maly), Pimarsäure (Duvernoy, Laurent) und des Kolophoniums braucht. Man läßt am besten beide Namen fallen.

Die Deutung der früheren Befunde ist um so schwieriger, als, neueren Untersuchungen zufolge, die Sache keineswegs so einfach zu liegen scheint, daß in den amerikanischen Kolophonsorten nur Abietinsäure und in den französischen nur Pimarsäuren enthalten sind.

Schon Unverdorben hatte (vgl. S. 97) in den von ihm untersuchten Harzen oft Sylvin- und Pininsäure nebeneinander gefunden. Gelegentlich der Untersuchung des Bordeaux-Terpentins, die ich mit E. Brüning durchgeführt habe,[1]) wollte ich zum Vergleiche aus amerikanischem Kolophonium Abietinsäure darstellen. Wir erhielten jedoch Pimarsäure, die auch Valente[2]) einmal aus dem gleichen Material bekam und auch Rimbach[3]) erhielt aus einem gleichfalls amerikanischen Kolophonium (neben Abietinsäure) reichlich rechtsdrehende Dextropimarsäure, deren Formel $C_{20} H_{30} O_2$ er bei dieser Gelegenheit bestätigte. Andererseits erhielt derselbe aus einem Harze von sicher französischer Provenienz nicht Pimarsäure, sondern Abietinsäure und Mach gelang es keineswegs immer, aus amerikanischem Kolophon kristallisierte Abietinsäure zu erhalten, einige Sorten lieferten ihm überhaupt keine krist. Produkte. Auf Vesterbergs Fund von Abietinsäure im französischen Galipot habe ich schon oben hingewiesen. Mag dies nun auch darauf zurückzuführen sein, daß durch das Erhitzen bei der Darstellung des Kolophoniums die

[1]) Arch. d. Pharm. 1900 S. 638.

[2]) Atti di reale Accad. dei lincei 1884 I p. 13.

[3]) Ber. d. pharm. Ges. 1896, S. 61.

Abietinsäure in amorphe Substanzen übergeführt wird, wie ich mehrfach zu beobachten Gelegenheit hatte, so ist doch Vorsicht geboten und es gibt meines Erachtens nur einen Weg, die Sache aufzuklären: nicht die in ihrer Provenienz stets unsicheren Handelsprodukte der Untersuchung zu Grunde zu legen, sondern die Harzprodukte ganz bestimmter Bäume; ein Weg, der schon von John und Unverdorben eingeschlagen und neuerdings von Cailliot, der die Harze der Coniferen mit aufwärts gerichteten Zapfen, speziell von Abies pectinata und Abies excelsa untersuchte, und auch von Ducommun und Bamberger betreten wurde. Wir wissen, daß die amerikanischen Harzprodukte von Pinus palustris und australis, weniger von Pinus heterophylla gesammelt werden. Sie sind also, wenn nicht immer, so doch oft Gemische, in denen bald das eine, bald das andere Produkt vorwiegt.

Ducommun[1]) untersuchte das Harz von Pinus Strobus L., Picea vulgaris Link, Abies pectinata Lam. und Pinus silvestris L. und kommt zu dem Schlusse: Das Harz des Stammes von Pinus Strobus enthält Abietinsäure, das Harz von Picea vulgaris L. (Terpentin und Galipot aus dem Jura) enthält Abietinsäure in sehr geringer Menge, das Kolophonium des Stammes von Pinus silvestris enthält Pimarsäure, das der Wurzel Abietinsäure. Daraus ergibt sich als bemerkenswertestes Ergebnis, daß selbst ein und derselbe Baum in seinen verschiedenen Teilen verschiedene Säuren enthält und daß der Galipot aus dem Jura von Picea vulgaris, der auch als „französischer" in den Handel kommt, Abietinsäure enthält. Wollte man also ganz korrekt vorgehen, so müßte man die Harzprodukte der einzelnen Teile der Bäume, des Stammes, der Wurzel usw. gesondert untersuchen.

Schkateloff[2]) vertritt folgende Anschauungen. Die Harze aller gewöhnlichen Coniferen, als Pinus maritima, P. silvestris, P. Laricio, P. Cembra, P. Strobus, Abies excelsa und wahrscheinlich auch P. australis und P. palustris sowie alle Harze des Handels, als französischer Terpentin (Galipot), amerikanischer, deutscher, russischer Terpentin bestehen im frischen Zustande aus Sylvinsäureanhydrid, das in drei verschiedenen isomeren Modifikationen auftreten kann. Die erste (Schmelzpunkt 143°) bildet Lamellen und findet sich in den meisten Harzen sowie im hellen Kolophonium, die zweite (Schmelzpunkt 159—160°) kristallisiert besonders leicht in Gegenwart von Mineralsäuren. Sie findet sich im Harze von Pinus Cembra. Die dritte entsteht aus der ersten durch Destillation, ihr Schmelzpunkt liegt noch höher

[1]) Etude sur les acides cristallisables des Abiétinées Thèse, Berne 1882.

[2]) Ref. in Zeitschr. angew. Chem. 1902, S. 83.

als bei der zweiten, sie kristallisiert in sechseckigen Prismen mit zugespitzten Enden, ist optisch inaktiv (oder rechtsdrehend). Diese Säure hatten wahrscheinlich Laurent,[1]) Kelbe[2]) und Valente[3]) in Händen. Alle drei Säuren lassen sich wegen ihrer großen Oxydationsfähigkeit nur in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahren. Sie nehmen an der Luft Sauerstoff auf und färben sich gelb. Alle gelben Harze enthalten eine solche oxydierte Säure, die Schkateloff Pininsäure nennt — nach Unverdorben, der den amorphen Anteil des Kolophoniums so taufte.

Er findet, daß alle seither publizierten Analysenzahlen und Säurezahlen der Coniferenharzsäuren auf die (von ihm aufgestellten) Formeln $C_{20}H_{30}O_3$ (Sylvinsäure) und $C_{40}H_{58}O_5$ (Sylvinsäureanhydrid) stimmen.

Er hatte wohl nur unreine Substanzen in Händen. Die Verhältnisse sind offenbar viel komplizierter.

Sehr merkwürdig sind die Ergebnisse Bambergers, über die schon oben (S. 184) berichtet wurde. Er untersuchte die Überwallungsharze von Pinus Laricio Poir., Picea vulgaris Link und Larix decidua und fand in denselben ganz andere Substanzen, neue Harzalkohole, das Pinoresinol und Lariciresinol, zum Teil gebunden an Paracumarsäure, Kaffeesäure und Ferulasäure, also Harzester, Harzalkohole und aromatische Säuren aus der Reihe derer, die auch ich als harzesterbildend erkannt hatte. Dazu kommt noch die Auffindung von Vanillin, das sonst (vgl. S. 209) in Coniferenharzprodukten meist fehlt.

Diese Ergebnisse machen nun einen zweiten Grundsatz bei der Untersuchung der Coniferenharze zur Pflicht. Es ist nötig, eine strenge Trennung der Coniferenharzprodukte auch nach ihrer Genese und ihrer nachträglichen Behandlung zu treffen. Hiernach lassen sich 4 Gruppen bilden (vgl. auch S. 28 u. 29):

1. Solche Coniferenharze, die als erhärtete Ausflüsse der im unverletzten Baum enthaltenen Balsame zu betrachten sind, die also bei einer Verletzung oder spontan direkt ausfließen und an der kleinen Wunde erstarren — Sandarac — oder als Balsamtropfen von der Rinde abgelöst werden — Straßburger Terpentin. Ich habe diese Harze als „physiologische“ Harze des primären Harzflusses bezeichnet (vgl. S. 28), da sie das im normalen Lebensprozesse der Pflanze gebildete Sekret darstellen.

[1]) Ann. Chim. phys. 72. p. 399 = $C_{20}H_{30}O_2$ (Pimarsäure durch Vakuumdest.)
[2]) Ber. d. chem. Ges. 1880. S. 888 = $C_{44}H_{64}O_5$ (Abietinsäure aus Harzöl.)
[3]) Ebenda (Ref.) 1885. S. 190 = $C_{20}H_{30}O_2$ (Sylvinsäure aus Kolophonium).

2. Solche Coniferenharze, die infolge tiefgreifender Verletzungen entstehen und die den eigentlichen „Harzfluß“ bilden. Ich habe diese wohl auch als „pathologische“ bezeichnet, da erst ein Eingriff in den normalen Lebensprozeß zu ihrer Entstehung nötig ist. Hierher gehört der gemeine Terpentin und der Galipot.

In dieser Gruppe ist wieder zu unterscheiden zwischen

a) solchen Balsamen, die nach dem Ausfließen einfach in Gefäßen gesammelt werden und ohne weitere Behandlung in den Handel kommen (Terpentin) oder die nach Verdunstung des ätherischen Öles an den Wundrändern erhärten und vom Baum abgelöst werden (Galipot ex parte) und

b) solchen Harzen, die durch einen chemischen Prozeß — Destillation, Schmelzen — aus den natürlichen pathologischen Harzprodukten dargestellt werden (Kolophonium, Terebinthina cocta). Vgl. im übrigen die Einteilung der Harzprodukte (S. 28).

Unter diesen Gesichtspunkten habe ich die Bearbeitung der Coniferenharze durchgeführt.

Schon an dieser Stelle sei hervorgehoben, daß ich unter Benutzung folgender Methoden habe nachweisen können, daß allenthalben mehrere Harzsäuren in obigen Sekreten vorkommen und die Säuren von Resenen begleitet werden. Ich bediente mich bei der Untersuchung besonders der fraktionierten Ausschüttelung. Meist habe ich das Sekret in Äther gelöst und zunächst mit Ammoniumkarbonat, dann mit Soda und endlich mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Die einzelnen Ausschüttelungen habe ich jedoch nicht mit einander vereinigt, sondern gesondert verarbeitet. Zur Trennung der Harzsäuren bediente ich mich bisweilen der Abscheidung mittelst Kalistücken aus alkalischer Lösung, ferner des Ammoniaks oder des Eisessigs (besonders der fraktionierten Extraktion der Kristallkrusten mit Eisessig), mitunter auch des Bleiacetates, als Kristallisationsmittel des Methylalkohols oder eines Gemisches von Methyl- und Äthylalkohol; selten der Centrifugiermaschine. Wärme schließe ich möglichst aus, da alle diese Körper sehr empfindlich gegen Wärme sind. Ebenso schütze ich die Lösungen gegen das Licht durch übergestülpte Kappen. Sehr störend sind gelbe Umsetzungsprodukte von Säurecharakter, die die farblosen, sehr schön kristallisierenden Säuren begleiten und z. T. aus diesen an Licht und Luft zu entstehen scheinen.

Nach vollständiger Ausschüttelung bleibt im Äther neben dem ätherischen Öl das oder die Resene gelöst, die durch Destillation mit Dampf und Fällen von dem Öle getrennt werden.

Zu welcher Klasse von Körpern die Harzsäuren der Coniferen gehören, ist zunächst schwer zu entscheiden. Ich stelle sie bis auf weiteres zu den Resinolsäuren. Obwohl die Acetylierung erst bei einigen geglückt ist — sie lassen sich sehr schwer acetylieren — scheint doch in einigen wenigstens Hydroxyl vorhanden zu sein. In der Podocarpinsäure nimmt Oudemans ein Hydroxyl an, bei der Abietinsäure ist zuerst Dietrich, dann mir und Aweng und uns auch bei der Succinoabietinsäure die Acetylierung geglückt, aber die Produkte waren noch nicht in analysenreiner Form zu erhalten, wohl aber gelang dies bei der Sandaracolsäure und Callitrolsäure. Besonders schwierig ist die Frage zu entscheiden, ob neben dem Hydroxyl auch Carboxyl vorhanden ist. Hier müssen weitere Untersuchungen den Sachverhalt aufklären.

Was endlich die Beziehungen der Harzsäuren zu den Cholesterinen bezw. Phytosterinen betrifft, so ist schon weiter oben darüber berichtet worden. Ferner vergleiche man die Tabellen am Schlusse des chemischen Teils. Gar zu viel darf man aber auf diese Reaktionen nicht geben. Immerhin bieten sie einen Fingerzeig. (Vgl. auch S. 35 und 168 und unter „Konstitution der Harzsäuren".) Interessant ist, daß auch Körper wie die Chinovasäure Beziehungen zum Phytosterin erkennen lassen.

Auf die Beziehungen der Coniferenharzsäuren andererseits zu den Terpenen bin ich schon weiter oben (S. 160 ff.) zu sprechen gekommen und komme nochmals darauf bei Besprechung der Konstitution der Harzsäuren zu sprechen.

a) Recente Coniferenharze.

Unter recenten Coniferenharzen sollen diejenigen verstanden werden, die noch jetzt gebildet werden.

α) Physiologische Coniferenharze, Harze des primären Harzflusses.

Hierher gehören der Sandarac, das Podocarpusharz, der Straßburger Terpentin und der canadische Terpentin.

1. Sandarac.

†) Marokkanischer Sandarac.

Der Sandarac tritt teils freiwillig, teils infolge von Einschnitten in Stamm und Zweige von Callitris quadrivalvis Vent. einer nord-

westafrikanischen Conifere in Form von Balsamtropfen aus, die an den Organen erhärten.

Der Harzbalsam findet sich in langen schizogenen Harzkanälen der Rinde.

Sandarac ist härter als Mastix. Er kann nicht als „Kauharz“ benutzt werden, da er beim Kauen zerfällt.

Das Sandaracharz von Callitris quadrivalvis habe ich zunächst mit Herrn Balzer[1]) untersucht.

Es ist früher analysiert worden von Unverdorben,[2]) der es in drei saure Harze schied, Johnston,[3]) der auch drei Harze isolierte ($A = C_{40}H_{31}O_5$, $B = C_{40}H_{31}O_6$, $C = C_{40}H_{30}O_6$) und Giese,[4]) der in ihm ein in Alkohol unlösliches Unterharz fand, das in der Literatur unter dem Namen „Sandaracin“ bekannt ist, das Unverdorben für ein Gemisch zweier Harze hält und welches später nicht mehr gefunden wurde. In Ryffs Destillierbuch (1556) finden sich Angaben über die Abscheidung des Öles aus Sandarac; auch Tabernaemontanus erwähnt im New Arzneybuch ein Ol. Sandaracae.

Hlasiwetz[5]) rechnete den Sandarac zu den Terpenharzen der Formel $(C_{10}H_{16})_2 + 3\,O = (C_{20}H_{30}O_2)\ OH_2$.

Hirschsohn[6]) fand im Sandarac weder N oder S noch Zimtsäure oder Umbelliferon; auch Sommer[7]) fand bei der trockenen Destillation kein Umbelliferon.

Die trockene Destillation lieferte uns (neben nicht zu fassenden Produkten) Essigsäure und einen borneolartig riechenden Körper. Daneben trat ein Körper auf, der einige Reaktionen der Bernsteinsäure gab.

Zur Untersuchung wurde zunächst ein Reinharz in der Weise dargestellt, daß die Droge in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt wurde. In Lösung blieb der Bitterstoff und geringe Mengen ätherischen Öls (0.5 ‰ der Droge), das Reinharz fiel aus und konnte durch wiederholtes Fällen und nachheriges Auswaschen von diesen beiden Körpern gänzlich befreit werden. Bei Behandeln der Droge mit 96 % Alkohol ging alles in Lösung bis auf geringe Fragmente von Pflanzenresten und kleinen (wohl der resinogenen Schicht) entstammenden Bassorinkörnchen. Gieses in Alkohol unlösliches

[1]) Tschirch und Balzer, Über das Sandaracharz, Arch. d. Pharm. 1896, S. 289 und Balzer; Dissertat. Bern 1896.

[2]) Schweiggers Journ. 60 S. 82.

[3]) Phil. Transact. 1839 p. 239.

[4]) Scherers allg. Journ. d. Chem. 8 (1801) S. 108 und 9 S. 536. Der Name Sandaracin findet sich aber nicht in diesen Abhandlungen.

[5]) Lieb. Ann. 1867.

[6]) Arch. d. Ph. 1877.

[7]) Gmelins Handb. IV. 2 (VII) S. 1831.

Sandaracin war also nicht zu isolieren. Das Reinharz löste sich wie die Droge in Alkohol, Äther, Amylalkohol und Aceton, auch in ätherischen Ölen und verdünnten Alkalien, sehr wenig in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Petroläther, sowie in konzentrierten Alkalien. Schwefelsäure löste kirschrot. Die alkoholische Lösung reagierte sauer.

Der Bitterstoff, der sich in der Fällungsflüssigkeit des Reinharzes befand, konnte durch vorsichtiges Eindampfen der Fällungsflüssigkeit und Ausschütteln des Rückstandes mit Äther oder durch Fällen mit Bleiacetat als gelbes Pulver erhalten werden. Doch bekamen wir ihn niemals analysenrein. Er besitzt nicht glycosidischen Charakter.

Ein Versuch, das Reinharz mit Kali oder Schwefelsäure zu verseifen, schlug fehl. Es wurde von den Agentien kaum angegriffen. Es enthielt also keine Ester. Wir haben, um die Harzsäuren zu isolieren, in dem vorliegenden Falle nicht zur Ausschüttelung gegriffen, sondern das Reinharz direkt verarbeitet. Zu dem Zwecke wurde es in $1^0/_{00}$ Kalihydrat gelöst und mit Kalistücken so lange versetzt, als noch eine Abscheidung erfolgte. Es entstand ein dicker, weißer Niederschlag, der in Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt eine Harzsäure lieferte, die Sandaracolsäure genannt wurde. Aus der nach Zusatz von Kalistücken erhaltenen, vom Niederschlage abgetrennten Lauge fällte Salzsäure eine zweite Säure, die Callitrolsäure.

Die aus der Harzkaliverbindung der Harzseife abgeschiedene Sandaracolsäure war löslich in Alkohol, Äther, Aceton, verdünnter Kalilauge, in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, unlöslich in Toluol, Benzol, Petroläther, Chloroform und Ammoniak, sie kristallisiert schwer. Am besten kristallisierte die Säure, die man durch Fällen mit Bleiessig und Zerlegen der Bleiverbindung erhielt. Sie schmolz bei 140° und gab folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{45}H_{66}O_7$
C = 75.33	75.21 %
H = 9.25	9.19 %

Behufs Feststellung der Basizität in überschüssigem Normalkali gelöst und zurücktitriert, wurde Bindung von 5.6 % Kali festgestellt. $C_{45}H_{66}O_7$ braucht zur Bildung seines Monokaliumsalzes $C_{45}H_{65}KO_7$ 5.43 % K.

Durch Versetzen der mit Ammoniak alkalisch gemachten alkoholischen Sandaracolsäurelösung mit Silbernitrat wurde das Silbersalz erhalten. Dasselbe schied sich aus der Lösung allmählich ab. Die

Silberbestimmung ergab 12.79 und in einem anderen Falle 12.84 % Ag. $C_{45}H_{65}Ag.O_7$ verlangt 13.07 % Ag. Wurde eine alkoholische Lösung der Sandaracolsäure mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd gemischt, im Dampfbad zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Äther ausgezogen, so ging ein Kupfersalz in Lösung, das nach Verdunsten des Alkoholäthers als grünes Pulver zurückblieb, das sich (wie abietinsaures Kupfer) in Schwefelkohlenstoff löste. Das Kupfer war in dieser Verbindung maskiert.[1]) Es ließ sich weder mit NH_3, noch mit KOH, noch mit Ferrocyankalium, noch mit Schwefelwasserstoff darin nachweisen. Das Salz enthielt Wasser. Drei Bestimmungen ergaben 1.5 % — 1.6 % — 1.9 % H_2O. Es zeigte einen Kupfergehalt von 0.94 % — 1.10 % — 1 %.

Durch Fällen einer Lösung des Kaliumsalzes der Sandaracolsäure mit Kupfersulfat wurde ein basisches Kupfersalz mit 11 % Cu erhalten.

Wurde Sandaracolsäure mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 175° acetyliert, so erhielt man ein gefärbtes Acetylderivat, das sich in Alkalien nicht, wohl aber in Chloroform und langsam in Pottaschelösung löste. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{45}H_{65}O_7 \cdot CH_3CO$
C = 74.16	74.21 %
H = 9.07	8.95 %

Benzoyliert lieferte die Sandaracolsäure ein Benzoylderivat, das in den meisten Lösungsmitteln der Säure sich löste, nicht in Eisessig, wohl aber in Chloroform. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{45}H_{65}O_7 \cdot C_6H_5CO$
C = 75.63	75.91 %
H = 8.18	8.52 %

Demnach dürfen wir in der Sandaracolsäure ein Hydroxyl annehmen und wir können ihr also unter Berücksichtigung der Basizitätsbestimmungen entweder die Formel $C_{45}H_{65}O_6 \cdot OH$ oder $C_{44}H_{64}O_4 \cdot OH \cdot COOH$ geben. Sie ist also entweder ein Resinol oder eine Resinolsäure. Ich halte sie, da sie aus Äther auch in Alkalikarbonatlösungen übertritt, vorläufig für eine Resinolsäure.

Mit Zinkstaub (1:5) destilliert wurden aus 180.0 ca. 35.0 einer dunklen Flüssigkeit erhalten, die, in Äther gelöst, durch Natronlauge

[1]) Es erinnert dies an das Kupferphyllocyanat, das bei der Kupferung grüner Konserven entsteht und das ich s. Z. beschrieben habe (Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie usw. Stuttgart. Enke).

von den Phenolen befreit, nach dem Verdunsten des Äthers einen stark fluoreszierenden Rückstand gab, der mit metallischem Natrium 4 bis 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und dann fraktioniert wurde. Die ersten vier Fraktionen 80° — 110 bis 115° — 115 bis 150° — 150 bis 175° waren farblos, die fünfte 175—200° gelblich. Die erste Fraktion enthielt Benzol, identifiziert durch die Nitrobenzol-, Anilin- und Isonitrilbildung, die zweite Toluol, sie gab oxydiert Benzoësäure (Schmp. 121°). Aus der dritten und vierten Fraktion wurde durch Oxydation ein kristallinischer, thymolartig riechender Körper erhalten, dessen Menge jedoch nicht zur Identifizierung ausreichte. Auch mit der fünften Fraktion gab Salpetersäure eine starke Reaktion. Auch in ihr waren also aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten.

Salpetersäure bildete aus Sandaracolsäure neben (durch ihre Reaktionen identifizierter) Oxalsäure und Pikrinsäure ein sauerstoffreiches, stickstofffreies Oxydationsprodukt, die Oxysandaracolsäure, die durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser als ein gelblicher Körper ausfiel, der, gereinigt, folgende Analysenzahlen gab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{40}H_{42}O_{13}$
C = 65.12	65.75%
H = 5.84	5.75%

Wie auf Abietinsäure wirkte schmelzendes Kali auch auf Sandaracolsäure kaum ein, trotzdem wir in 15 verschiedenen Versuchen die Versuchsbedingungen mannigfaltig abänderten. Auch Oxydation mit Permanganat führte zu keinem Resultat. Wohl aber lieferte Chromsäuregemisch einen neuen Körper, der bei 200° schmolz, in Alkohol unlöslich war und durch Lösen in alkoholischem Kali und Fällen mit Salzsäure gereinigt werden konnte.

Mit Zinkstaub ließ sich die Sandaracolsäure in essigsaurer Lösung reduzieren, durch konz. Schwefelsäure sulfonieren. Das Sulfonierungsprodukt ist dunkelbraun, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, etwas auch in Toluol und Benzol, unlöslich in Kalilauge.

Scheidet man aus der alkalischen Reinharzlösung das Kalisalz der Sandaracolsäure mittelst Zusatz von Kalistücken als Harzseife ab, so erhält man ein Filtrat, das auf Zusatz von Salzsäure einen gelblichen Niederschlag fallen läßt, der schwer zu reinigen ist, schließlich aber nach häufigem Fällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser und Umkristallisieren aus starkem Alkohol aus der konz. Lösung sich in sargdeckelartigen, farblosen Kristallen abschied, die bei 248° schmolzen, sich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, verdünntem Kalikarbonat und

auch konz. Kalilauge (Unterschied von Sandaracolsäure) lösten, dagegen in Benzol, Toluol, Chloroform und Petroläther unlöslich waren. Diese Säure wurde Callitrolsäure genannt. Sie lieferte folgende Verbrennungszahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{62}H_{80}O_8$
C = 77.60	78.15 %
H = 8.46	8.40 %

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 921, die Formel $C_{62}H_{80}O_8$ verlangt 952.

Mit Essigsäureanhydrid im Rohr 8 Stunden bei 175° erhitzt, lieferte die Callitrolsäure ein gefärbtes Acetylderivat, das in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig löslich, in Kalilauge dagegen unlöslich geworden war und folgende Analysenzahlen gab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{62}H_{79}O_8$ CH_3CO
C = 77.67	77.26 %
H = 8.38	8.25 %

Man darf also wohl auch hier eine Hydroxylgruppe im Molekül annehmen.

Durch Digerieren der alkoholischen Callitrolsäurelösung mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd konnte man in der oben beschriebenen Weise ein in Alkohol und Äther lösliches Kupfersalz erhalten, das aus Alkoholäther in grünen Blättchen vom Schmelzpunkte 185° kristallisierte und in zwei Bestimmungen 5.73 und 6 % Cu enthielt. Die Formel


$C_{62}H_{78}O_8Cu$ verlangt 6.21 % Cu.

Die Callitrolsäure war also zweibasisch.

Darauf untersuchte Henry[1]) den Sandarac. Er versetzte eine Lösung des Rohharzes in Alkohol mit alkoholischem Kali, entfernte den Alkohol durch Erhitzen und löste den Rückstand in Wasser. Durch Schütteln dieser Lösung mit Äther traten in diesen Kohlenwasserstoffe über, darunter: d-Pinen (Siedepunkt 152—159°) und ein Dipenten (Siedepunkt 260—280°). Aus der Harzkalilösung isolierte Henry 2 Säuren. Er fällte wiederholt mit 20 % Kalilauge und erhielt zunächst eine kristallisierte Harzsäure vom Schmelzpunkt 171°, unlöslich in Petroläther, optisch inaktiv, von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$, die er i-Pimarsäure nannte und deren Salze er studierte.[2]) Sie lieferte

[1]) Chemical Investigation of the constituents of Sandarac resin. Dissert. London 1901.

[2]) Henry erhielt diese Säure auch bei der Destillation des Harzes im Vakuum und Ausschütteln des Destillates mit Kali.

bei der Oxydation mit Salpetersäure (vermutlich) Trimellitsäure, neben Oxalsäure und Essigsäure. Daneben fand er die Anhydride einer zweiten amorphen Harzsäure, die er ebenfalls Callitrolsäure nannte und der er auf Grund der aus den Anhydriden dargestellten Silbersalze die Formel $C_{30} H_{48} O_5$ gab.

Im Harze von Callitris verrucosa fand Henry die kristallisierte Säure in größerer Menge.

Um die Differenzen zwischen den Untersuchungen Balzers und Henrys aufzuklären, habe ich mit Herrn Max Wolff[1]) den Sandarac einer erneuten Untersuchung unterzogen unter Benutzung der allgemeinen für die Coniferenharze angewendeten Methode, die damals, als ich zuerst den Sandarac untersuchte, noch nicht bekannt war.

Das Untersuchungsmaterial war vollständig löslich in Alkohol, Aceton und Amylalkohol, unvollständig löslich in Methylalkohol, Terpentinöl, Petroläther, Benzol, Toluol, Xylol und Schwefelkohlenstoff. Es löste sich vollständig in 3 T. Äther, beim Verdünnen mit Äther fällt viel Harz wieder aus. Sandarac löst sich klar in Äther, dem man etwas verdünnte Essigsäure oder verd. Salzsäure zugesetzt hat.

Konstanten:	S. Z. d.				138.6—140.0
	S. Z. ind.				141.4—142.8
	V. Z. k.	nach	24	Stunden	162.4
		„	48	„	161.0
		„	72	„	163.8
		„	96	„	165.2
	V. Z. heiß	nach	1	Stunden	166.6
		„	2	„	163.8
		„	3	„	168.0
		„	4 —	„	166.6

Die trockene Destillation lieferte weder Bernsteinsäure noch Reten oder Hydroretene.

An Ammonkarbonat treten ca. 2.3% des Harzes. Die Harzsäure fällt mit Blei aus, ebenso durch Zusatz von festem Kali. Die wieder in Freiheit gesetzte Säure löst sich in den üblichen Harzlösungsmitteln, nicht in Petroläther, Chloroform und Benzol. Sie wurde Sandaracinsäure genannt. Sie ist amorph, färbt sich bei 175° rötlich und schmilzt bei 186—188° unter Zersetzung. Sie enthält kein Methoxyl, ist optisch inaktiv und ergibt bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{34}O_3$
C — 76.09	76.30%
H — 10.17	9.83%

[1]) Vgl. die Dissertation von Herrn Wolff, Bern 1906.

34*

Kalisalz: Aus der Titration wurden ermittelt 10.32 % K. Berechnet für $C_{22}H_{33}KO_3$ = 10.16 % K.

Konstanten:	S. Z. dir.	162.4			
	S. Z. ind.	162.4—163.8			
	V. Z. k.	nach	24	Stunde	173.6
		„	48	„	175.0
	V. Z. h.	nach	1	Stunden	173.6
		„	2	„	176.4

Die Ausschüttelung mit Soda liefert ein Säuregemisch, das nicht durch Kali, wohl aber durch alkoholisches Bleiacetat in zwei Anteile geschieden werden kann. Die Bleitrennung wurde wiederholt, da die krist. Säure erst in überschüssiger Bleiacetatlösung löslich ist und zunächst mit der anderen Säure ausfällt.

Die mit Blei ausfallende Säure, die Sandaracinolsäure, löst sich in den üblichen Lösungsmitteln, nicht in Chloroform, Benzol und Petroläther. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf zu bestimmen. Die Substanz zersetzt sich bei 265—275°. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{24}H_{36}O_3$
C = 77.72	77.42 %
H = 9.93	9.68 %

Kalisalz: Aus der Titration wurden ermittelt 10.06 % K. Berechnet für $C_{24}H_{35}KO_3$ = 9.51 % K.

Konstanten:	S. Z. dir.	159.04—161.28			
	S. Z. ind.	160.16.			
	V. Z. kalt	nach	24	Stunden	160.16
		„	48	„	161.28
	V. Z. heiß	nach	1	Stunde	164.64
		„	2	„	170.24
		„	3	„	172.48.

Bei der heißen Verseifung tritt eine Rotfärbung der Lösung ein.

Methoxyl ist in der Säure nicht vorhanden. Sie läßt sich acetylieren, das Acetylprodukt war aber nicht analysenrein zu erhalten. Kochen mit alkoholischem Kali bewirkt keine Hydrolyse, sondern eine leichte, teilweise anderweitige Zersetzung.

Die durch überschüssiges Bleiacetat nicht fällbare Säure, die Sandaracopimarsäure, war nach der Reinigung aus Methyl-Äthylalkohol in 1—2 cm langen Kristallnadeln zu erhalten, die sich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther lösten und bei 170° schmolzen.[1]) Aus verdünntem Alkohol kristallisierte die Säure in Rosetten.

[1]) Das Natriumsalz kristallisiert bisweilen aus den mit Natriumkarbonatlösung durchgeführten Ausschüttelungen der ätherischen Lösung des Harzes aus.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$	$C_{20}H_{30}O_2$	$C_{20}H_{32}O_2$
C = 79.08	79.16 %	79.47 %	78.94 %
H = 10.17	9.73 %	9.94 %	10.35 %

Das Kalisalz ergab 11.57 % K. $C_{19}H_{27}KO_2$ verlangt 11.96 % K.
$C_{20}H_{29}KO_2$ „ 11.47 „ „
$C_{20}H_{31}KO_2$ „ 11.40 „ „

Das Silbersalz ergab 26.69 % Ag. $C_{19}H_{27}AgO_2$ „ 27.32 % Ag.
$C_{20}H_{29}AgO_2$ „ 26.39 „ „
$C_{20}H_{31}AgO_2$ „ 26.26 „ „

Die Jodzahl beträgt (im Mittel) 139.

Konstanten: S. Z. direkt 186.6
S. Z. indirekt 186.6
V. Z. k. nach 24 Stunden 188.83
„ 48 „ 192.27
„ 72 „ 194.0
V. Z. h. nach 1 Stunde 194.0
„ 2 „ 196.8

Die Säure enthält kein Methoxyl und läßt sich nicht acetylieren.

Sie wurde mit der von Henry isolierten i-Pimarsäure identisch befunden.

Beim Einengen der letzten Ausschüttelungsflüssigkeiten der mit Natriumkarbonatlösung durchgeführten Ausschüttelungen wurde eine weitere Natriumverbindung isoliert, die sich aus Wasser ebenso wie aus Benzol umkristallisieren ließ und die Form weißer perlmutterglänzender Kristallblättchen zeigte. Lufttrocken schmolz der Körper bei 83—85°, löste sich in den Lösungsmitteln farblos auf, war geruch- und geschmacklos und reduzierte nicht Fehlingsche Lösung. Beim Aufbewahren zumal im Exsikkator nahm die Substanz einen an Formaldehyd erinnernden Geruch sowie einen bitteren Geschmack an, wurde gelblich, etwas klebrig und reduzierte dann Fehlingsche Lösung und Silbernitrat. Mit Wasser gab sie dann nur eine unvollständige trübe Lösung, die erst nach Zusatz von geringen Mengen verdünnter Natronlauge wieder klar wurde, jedoch tiefgelb gefärbt blieb. Auf weiteren Zusatz von verdünnter Natronlauge oder Natronkarbonatlösung kristallisierte die Substanz zum Teil wieder in der Form perlmutterglänzender Blättchen aus, und konnte durch Umkristallisieren in der ursprünglichen Gestalt wieder erhalten werden. Der Natriumgehalt der aus Benzol umkristallisierten Substanz, als Sulfat bestimmt, ergab 6.83 und 6.94 % Na. Dieselbe Substanz im Vakuumexsikkator getrocknet

enthielt 7.72% Na. Das Silbersalz nach der Liebermannschen Methode dargestellt enthielt 23.39% Ag.

Die freie Säure wurde durch Fällen der wässerigen Salzlösung in salzsäurehaltiges Wasser als weißer flockiger Niederschlag erhalten, der nicht zu kristallisieren war. Sie löste sich farblos in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform. Sie zeigte beim Aufbewahren über Schwefelsäure steigenden Schmelzpunkt und wurde schließlich über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Bei der Schmelzpunktbestimmung bemerkt man bei 90° Volumverminderung und bei 146—148° eine Zersetzung unter lebhafter Entwicklung von Gasblasen. Die aus verschiedenen Proben des Salzes erhaltenen Fällungen zeigten bei der Elementaranalyse keine Übereinstimmung: In dem einen Falle wurden erhalten:

(Mittel aus 2 Analysen)
C = 71.37%
H = 9.47%

in dem anderen Falle nach mehrwöchentlicher Aufbewahrung über P_2O_5:

(Mittel aus 2 Analysen)
C = 76.45%
H = 9.34%

Auch die freie Säure zeigt nach längerem Aufbewahren den bei dem Salz erwähnten Geruch und bitteren Geschmack, sowie die Eigenschaft, in verdünnter Natronlauge aufgelöst, Fehlingsche Lösung zu reduzieren.

Ob und welche Beziehungen diese freie Säure zu den Anhydriden der Henryschen Callitrolsäure zeigt, von welcher Henry aus ihrer Lösung in absolutem Alkohol durch Zusatz von verdünntem Natriumalkoholat einen an der Luft sofort zerfließlichen nicht isolierbaren Niederschlag eines kristallinischen Natriumsalzes erhielt, konnte bis jetzt nicht sichergestellt werden.

Der den bitteren Geschmack bedingende Körper bleibt beim Fällen der freien Säure in mit HCl oder H_2SO_4 angesäuertem Wasser in Lösung und konnte aus dem Verdampfungsrückstand des wieder neutralisierten Filtrates mit Alkohol ausgezogen werden. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb eine braune Masse zurück, die besonders im Nachgeschmack intensiv bitter und in ihrem Aussehen dem im Sandarac vorkommenden Bitterstoff ähnlich war. Weitere charakteristische Reaktionen konnten mit der geringen Menge nicht mehr vorgenommen werden.

Hier offenbart sich nun zum ersten Male eine direkte Beziehung zwischen einer geschmacklosen Harzsäure und

dem im Harz vorkommenden Bitterstoff und wird hierdurch die Frage aufgeworfen, ob vielleicht nicht noch andere Harzsäuren, die leicht zu Umsetzungen (Autoxydationen usw.) neigen, ähnliche Verhältnisse aufweisen.

Das Resen, das Sandaracoresen, ist löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, unlöslich in Petroläther und Alkalien, schmilzt bei 57°. Es ist zu ca. 3.3 % im Harz enthalten.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{36}O_2$
C = 79.59	79.52 %
H = 10.71	10.84 %

Der Bitterstoff, der sich in den Laugen der Ausschüttelungen fand, war rein nicht zu erhalten. Das ätherische Öl geht hauptsächlich zwischen 152 und 159° über. Es ist zu ca. 1.3 % im Sandarac enthalten.

Nach den seitherigen Arbeiten können also in dem Sandarac als sicher festgestellt gelten: Die mit Henrys i-Pimarsäure identische Sandaracopimarsäure, das Vorhandensein von Resen, ätherischem Öl und Bitterstoff, sowie ein Körper, der eine kristallisierte Natriumverbindung gibt, die aus drei Sandaracproben verschiedener Provenienz in gleicher Weise isoliert werden konnte. Die nähere Charakterisierung der amorphen Säuren, die nur vorläufige Trennungsbestandteile darstellen, sowie die Wiedergewinnung der kristallisierten Callitrolsäure muß weiteren Studien vorbehalten bleiben.

Neuerdings kommt, wie ich von Traine und Hauff höre, auch ein Sandarac aus Alexandrien in den Handel, der mehr dem Mastix wie dem Sandarac ähnelt.

††) Australischer Sandarac.

Der australische Sandarac (Pine gum) wird von Callitris Preissii Miqu. (C. verrucosa R. Br.) gesammelt. Er bildet größere und dickere Körner als der afrikanische Sandarac.

Auch andere Callitrisarten (C. Macleyana, C. australis Sw., C. Parlatori, C. columellaris, F. Müll., C. Muelleri, C. cupressiformis Vent. und C. calcarata B. Br.) liefern australischen Sandarac.[1])

Die australischen Sandarace sind bisher nicht näher untersucht worden. Sie sind relativ reichlich in Petroläther löslich.

[1]) Maiden, Ph. Journ. 20, p. 362, Apoth.-Zeit. 1890 u. 1896. Amer. Pharm. Journ. 1895. Dann: Ph. J. 1890, p. 563 u. Proc. Linn. Soc. New South Wales 1888.

So löst sich z. B. der Sandarac von Callitris calcarata zu 22.1 %, der Sandarac von C. columellaris zu 35.8 %, der von C. verrucosa zu 22.8 % in Petroläther. (Gewöhnlicher Sandarac ist nach Hirschsohn nur zu 7—8 % in Petroläther löslich.)

K. Dieterich erhielt bei australischem Sandarac folgende Konstanten:

	S.Z. ind.
Australischer Sandarac	139
„ „ fein elekt. .	129.87—130.57.
„ „ secunda . .	144.61
„ „ ordinär . .	155.84—157.28

Kleinasiatischer Sandarac (unbekannter Provenienz) lieferte S.Z.: ind. 179.01—179.71.

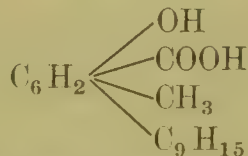
Marokko-Sandarac S.Z. ind. 130—160.

†††) Das Harz von Callitris sinensis

wird in China gewonnen und dort sowohl arzneilich als technisch benutzt. Es ist noch nicht untersucht worden.

2. Podocarpusharz.

Das Harz, einem alten Stamme von Podocarpus cupressina var. imbricata Blume entstammend, in dessen Innern es sich in Form eines großen Agglomerates fand, ist von A. C. Oudemans jun. untersucht worden. Ich habe bereits über diese Untersuchung weiter oben (S. 174—176) referiert. Oudemans fand in dem Harze eine neue rechtsdrehende (+ 136°) Harzsäure vom Schmelzpunkt 187—188°, die Podocarpinsäure, der er die Formel:



gibt. Er nimmt an, daß bei den Salzen nach dem Formeltyp $C_{17}H_{21}MO_3$ der Carboxylwasserstoff, beim Formeltyp $C_{17}H_{20}M_2O_3$ dieser und der Hydroxylwasserstoff ersetzt werden. Doch bedarf gerade dieser Punkt noch des weiteren Studiums, da eine Acetylierung nicht vorgenommen wurde. Die Podocarpinsäure ist mit keiner der bisher bekannten Resinolsäuren identisch. Ich verdanke eine Probe der Säure Herrn Oudemans.

Bei der Salkowsky-Hesseschen Reaktion bleibt das Chloroform farblos und die Schwefelsäure wird gelb — erst nach 16 Stunden blutrot —, bei der Liebermannschen Cholesterinreaktion wird Podocarpinsäure erst rot, dann tritt rasch Entfärbung ein.

3. Straßburger Terpentin
(von Abies pectinata DC.).

Das Straßburger Terpentin (Elsässer T., Terebinthina argentoratensis, Térèbenthine au citron) wird im Elsaß von der Edeltanne Abies pectinata DC. gesammelt.

Die Tanne besitzt normalerweise keine Harzbehälter im Holz, sondern nur in der Rinde. Dort wo sie im Holz gefunden werden,[1] deuten sie auf die Nähe einer Wunde, die allerdings schon lange vernarbt sein kann.[2] In der Rinde, vornehmlich in der primären, findet sich aber ein System von Harzgängen, das lange erhalten bleibt, da die Tanne keine sehr ausgedehnte Borkenbildung zeigt, schließlich aber bei älteren Stämmen abgestoßen wird. Die Kanäle sind ziemlich lang, verlaufen vertikal gerade oder etwas gekrümmt und sind besonders dadurch ausgezeichnet, daß sie sich an einzelnen Stellen blasenförmig erweitern (Fig. 21). Diese blasenförmigen Erweiterungen sind nicht oder selten lysigen erweitert. Das Sezernierungsepithel ist auch bei ihnen meist intakt erhalten. Es sind mechanische Erweiterungen des Kanals. Sie erreichen oft eine enorme Größe und werden dann zu so mächtigen Harzbeulen, daß man sie besonders an jüngeren Zweigen schon von außen als Vorwölbungen erkennen kann.[3])



Figur 21.
Die durch Abschaben der äußeren Rindenschichten freigelegten Harzkanäle und Harzbeulen der Tanne. Faber del.

[1]) Dippel, bot. Zeit. 1863, S. 253.

[2]) Nottberg, Experimentaluntrs. über d. Bildung d. Harzgallen usw. Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1897 und Tschirch und Nottberg, Arch. d. Pharm. 1897.

[3]) Vgl. Faber, Experimentaluntrs. über d. Entsteh. d. Harzflusses bei d. Abietineen. Diss. Bern 1901 mit 2 Tafeln und Tschirch und Faber, Arch. d. Pharm. 1901.

Eine Ausbeutung der Tanne auf diesen Balsam in anderen Gegenden — Savoyen, Schweiz, Schwäbische Alp — von der da und dort die Rede ist, konnte ich nicht sicher feststellen. Die Ausbeutung scheint auf die Vogesen beschränkt zu sein. Sie erfolgt auch hier in nur sehr bescheidenem Maße.

Über die Gewinnungsweise des Straßburger Terpentins im Elsaß sandte mir Herr Dr. Aweng in Barr folgenden authentischen Bericht:

„Vor 30 Jahren wurde der Straßburger Terpentin, das Beulenharz, wie es die Waldarbeiter nennen, noch regelmäßig von den Bewohnern der armen Gebirgsdörfer gesammelt. Das Harz befindet sich in erbsen- bis bohnengroßen Harzbehältern in der Rinde, die wie kleine Beulen erscheinen; daher auch der Name Beulenharz. Die beste Ausbeute liefern Bäume im Alter von 25—50 Jahren, von einer Größe zwischen 8 und 15 m. Bei älteren Bäumen sind die Beulen, wohl infolge Borkenbildung, wenigstens am unteren Teile des Stammes verschwunden.

Der Sammler war mit einer Blechflasche versehen, die er sich umhing, und mit einem kleinen blechernen Becher von eigentümlicher Form. Der Becher hatte einen Henkel und einen Schnabel, letzterer zum Aufstechen der Beulen.

Mit Steigeisen versehen, kletterte nun der Mann, wie ein Specht am Baum herum. Mit dem Becher stach er die Beulen auf und streifte zugleich die paar Tropfen Terpentin mit dem Schnabel des Bechers ab. Den sich nach und nach füllenden Becher leerte er in die Blechflasche.

Im Spätsommer schlugen so Gesellschaften von ca. 10 Waldarbeitern ihr Quartier in einer Sennhütte oder in einer Käserei auf oder auch in einer eigens im Walde aus Baumrinde dazu hergerichteten Hütte.

Die reichsten Tannenbestände waren in einer Höhe von 600 bis 800 m zu finden. Die Leute nahmen ihren Proviant für die ganze Woche mit: Speck, Schwarzbrot, Kartoffeln und Branntwein. Tagsüber zerstreuten sie sich im Walde und sammelten den Terpentin, gegen Abend fanden sie sich in der Sennhütte oder am Lagerfeuer wieder zusammen. Der gesammelte Terpentin wurde in größere Blechkannen gegossen und blieb am Tage in der Sonne stehen, damit sich die Verunreinigungen, hauptsächlich Rindenstückchen, absetzten. Es wurde dann aus Baumrinde ein Trichter angefertigt, derselbe zur Hälfte mit Tannennadeln gefüllt, und der schon durch Absetzen geklärte Terpentin durch diese primitive Einrichtung filtriert.

Über den Sonntag kehrten die Leute in ihre Dörfer zurück, um am Montag wieder zur Terpentinlese auszuziehen. War das Wetter günstig, so wurde bis in den Winter hinein Terpentin gesammelt, wobei das Quartier von Zeit zu Zeit wechselte. Der filtrierte Terpentin wurde in Colmar oder Straßburg an Drogisten verkauft. Ein Sammler konnte in einer Kampagne ca. 50 Kilo zusammenbringen. Durchschnittspreis war 4 M. pro Kilo.

Sobald die Gebirgsbewohner lohnendere und zugleich weniger anstrengende und gefahrvolle Arbeit fanden, verließen sie das Terpentinsammeln. Zudem wurde die Nachfrage immer schwächer, und zuletzt ist wohl zu bedenken, daß die Forstverwaltung diese den Baumfrevel begünstigende Industrie auch nicht besonders unter ihren Schutz nahm.

Bald sammelten nur noch hie und da die Waldarbeiter Terpentin, wenn sie gerade in Tannenbeständen mit Aufforstungsarbeiten beschäftigt waren. Später tauchten nur noch sporadisch einzelne Terpentinsammler in Gebirgsdörfern auf, um auf Bestellung Terpentin zu sammeln.

Jetzt gibt es gar keine Terpentinsammler mehr; selbst für Geld und gute Worte wollen die Leute nicht mehr das Beulenharz sammeln. Es liegen wohl noch kleinere Vorräte an echtem Straßburger Terpentin hier und da bei einzelnen Apothekern in Ortschaften des Gebirges, die als Kuriosum aufbewahrt werden.“

Auch der Besitzer der Farmacia Crescini in Pergine machte über die Einsammlung des Tannenbalsams in Südtirol noch einige interessante Mitteilungen, die ebenfalls hier Platz finden mögen:

„Ich erlaube mir, dem Lärchenterpentin noch ein Muster von einem anderen Produkt unserer Coniferen und zwar Balsamum Abietis beizufügen.

In der Rinde von Pinus Abies bilden sich kleine Blasen mit Harzsaft gefüllt, und sammelt man diesen, indem man die Blasen ansticht und ausdrückt, sozusagen tropfenweise. Es ist ein Volksmittel, sowohl äußerlich gegen Rheumatismus und Kontusionen, als auch innerlich tropfenweise in Zucker eingehüllt gegen Husten angewendet. Der Preis steht ziemlich hoch, ca. 3 Gulden 50 Kreuzer pro Kilo und mehr, weil das Einsammeln langwierig und mühsam, sowie die Ausbeute sehr gering ist. Man muß auf den Baum klettern und jede einzelne Blase für sich ausquetschen.“

Den Straßburger Terpentin habe ich mit Herrn Weigel untersucht.[1])

---

[1]) Tschirch u. Weigel, über den Harzbalsam von Abies pectinata (Straßburger Terpentin), Arch. d. Ph. 1900, 411.

Das Untersuchungsmaterial verdanken wir Herrn Dr. Aweng in Barr (Elsaß). Der Balsam war bernsteingelb-bräunlich, von der Konsistenz eines dicken Syrups, klar: der angenehme Geruch erinnerte etwas an Melisse und Zitronen. Er schmeckt etwas scharf und hinterher bitterlich. Er trocknet, in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, zu einem durchsichtigen hellen Firniß ein. Spezifisches Gewicht 1.12. Er gibt keine Methylzahl und löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, doch nur zum Teil in Methyl- oder Äthylalkohol, Aceton und Petroläther. Seine Lösung in Ätheralkohol reagiert schwach sauer.

Säurezahl	direkt	78.4— 84.
„	indirekt	81.2—86.8
Verseifungszahl	kalt	140 —145.
„	heiß	151.2—154.

Die trockene Destillation lieferte etwas Bernsteinsäure (Schmpkt. 184°). Die Verseifung lieferte keine Bernsteinsäure. Die Bernsteinsäure ist also ein Spaltungsprodukt des Harzkörpers.

In den wässrigen Auszug tritt ein Bitterstoff.

An Ammonkarbonat traten 8—10% des Balsams. Es waren zur Erschöpfung von 500 g Terpentin 15 Ausschüttelungen erforderlich.

Die abgeschiedene Harzsäure war durch kein Trennungsmittel zu scheiden. Sie bildet ein weißes Pulver, das bei 114—115° schmilzt und optisch inaktiv ist. Diese Abieninsäure, genannte Harzsäure, lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_2$
C = 79.94	75.00%
H = 9.25	9.62%

Säurezahl	dir.	176.4
Verseifungszahl	kalt	238.0
„	heiß	257.6

Die Säure ist einbasisch und bildet ein Monokaliumsalz, wenn man sie eine Stunde mit Kalilauge kocht. Der Kaligehalt durch Berechnung aus der Titration ermittelt war 15.21%. Der Formel $C_{13}H_{19}KO_2$ entspricht ein Gehalt von 15.85% K.

Die Ausschüttelung mit Sodalösung — es waren 23 Ausschüttelungen nötig — lieferten 48—52% eines Harzsäuregemisches, aus dem zunächt durch Kristallisation aus Methyl-Äthylalkohol eine geringe Menge (2%) einer kristallinischen Säure erhalten wurde.

Diese Abietolsäure kristallisiert ähnlich wie die Abietinsäure in spitzen, meist zu Drusen vereinigten Blättchen, die nicht selten eine Länge von 5 mm erreichen. Die Kristalle sintern schon bei

136° zusammen, sind aber erst bei 152—153° geschmolzen. Die Lösung dreht nicht.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für
(Mittel aus 4 Analysen)	$C_{20}H_{28}O_2$
C = 79.79	80.00 %
H = 9.59	9.33 %
Molekulargewicht	Berechnet für
(Mittel aus 5 Analysen)	$C_{20}H_{28}O_2$
283	300

Säurezahl direkt 189
Verseifungszahl kalt 308
„ heiß 350

Das Kalisalz aus der direkten Titration berechnet enthielt 11.62 % K., das Monokaliumsalz $C_{20}H_{27}KO_2$ verlangt 11.54 % K.

Das Kalisalz aus der Verseifungszahl berechnet enthielt 19.59 % K., das Dikaliumsalz $C_{20}H_{26}K_2O_2$ verlangt 20.74 % K.

Die Hauptmenge der durch Soda ausgeschüttelten Harzsäure ist amorph. Das Säuregemenge läßt sich durch Blei trennen. Die α-Abietinolsäure fällt aus, die β-Abietinolsäure nicht.

α-Abietinolsäure		β-Abietinolsäure
Schmelzpunkt 95—96°		93—94°
Gefunden	Berechnet für	Gefunden
(Mittel aus 2 Analysen)	$C_{16}H_{24}O_2$	(Mittel aus 3 Analysen)
C = 77.34	77.42	77.15 %
H = 9.55	9.68	9.44 %
Säurezahl direkt 218.4	. . . .	217
Verseifungszahl kalt 235.2	. . . .	229.6
„ heiß 285.6	. . . .	266
Gefunden K	Berechnet für $C_{16}H_{23}KO_2$	
13.2	13.64	13.1 %

Beide Säuren sind also einbasisch.

Das Abietoresen konnte durch Ausfällen der ätherischen Lösung mittelst Alkohol erhalten werden, da es in Alkohol unlöslich ist. Gereinigt schmilzt es bei 168—169°. Es löst sich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln, beim Erwärmen auch in Essigäther, wenig in Petroläther und heißem Eisessig und ist unlöslich in Äthyl- und Methylalkohol und Aceton.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für
(Mittel aus 3 Analysen)	$C_{19}H_{30}O$
C = 83.11	83.21 %
H = 11.15	10.95 %

Die Ausbeute betrug 12—16 %.

Das ätherische Öl ist etwa zu 30% im Straßburger Terpentin enthalten. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0.860. Es geht größtenteils zwischen 148 und 165° über. Es riecht angenehm. Destilliert man den Balsam mit Kali, so tritt ein Geruch nach Rosen und Orangenblüten hervor.

4. Kanadabalsam.

(Von Abies canadensis (L.) Miller und Verwandten.)

Der Kanadabalsam, balsam of fir, wird nach Erkundigungen, die ich bei Ch. Mohr, Agent for the Division of forestry U. S. Dep. agric. einzog, von Abies canadensis (L.) Miller gesammelt. Sayre[1]) und andere, (z. B. Flückiger, Wiesner) geben Abies balsamea Marchall (Pinus balsamea L.) allein oder neben A. canadensis Mich. als Stammpflanze an. Auch Pinus Fraseri Pursh. wird genannt. Alle drei sind nahe verwandt miteinander.

Der Balsam wird besonders in den Lorenzbergen der Provinz Quebec in Kanada gewonnen.

Die Sekretbehälter der Balsamtannen gleichen denen der Edeltanne (s. S. 537), d. h. sie liegen in der Rinde, sind lang und bilden an einigen Stellen blasenförmige, aber meist nicht lysigene Erweiterungen, die an jüngeren Zweigen schon von außen sichtbar sind.

In Unter-Kanada werden zur Anzapfung und Sammlung des Balsams eiserne Kännchen, deren Mündung in eine zugespitzte, scharfe Lippe ausgezogen ist, benutzt.[2]) Die Einsammlung ist sehr mühsam und wird hauptsächlich in der Provinz Quebec nur von den ärmsten Leuten, namentlich Indianern, betrieben. Anfang Juni gehen die Balsamsammler mit ihren Familien in die Berge. Hier lagern sie, mit wenig Gepäck ausgestattet, zirka zwei Monate im Freien. Die Frauen bleiben im Lager, um das Durchseihen des Balsams zu besorgen. Diesen tragen sie dann in Kanistern von fünf Gallonen Inhalt in das Dorf, wo sie ihn verkaufen und für den Erlös Nahrungsmittel mitnehmen. Der Vater mit seinen Jungen zapft die Bäume mit der scharfen Lippe des Kännchens an den an der Rinde erkennbaren, mit Balsam gefüllten Anschwellungen an. Ist das Kännchen vollgelaufen, so wird es geleert. Ein großer an Harz reicher Baum gibt nicht mehr als acht Unzen Kanadabalsam. Ein Mann kann mit Hilfe von zwei Kindern täglich

[1]) Manual of organ. mat. med. and pharmacognosy Philadelphia, Blakiston. 1895.
[2]) Brunet, Collection of Canadabalsam. Pharm. Journ. VIII (1868), p. 813.

1 Gallon = $4^1/_2$ kg sammeln, während derselbe allein es kaum auf $^1/_2$ Gallon = $2^1/_4$ kg bringt. Die Sammler können auch an Regentagen nicht arbeiten, da sonst durch Wassergehalt der Balsam milchig und unverkäuflich wird. Ende August, wenn in den Bergen der Schnee zu fallen beginnt, das Wetter kalt wird und der Balsam nicht länger fließt, gehen die Sammler wieder in ihre Dörfer zurück.

Ein Baum kann zwei Jahre „fließen", dann muß er zwei bis drei Jahre ruhen, trotzdem ist die Ausbeute nachher bedeutend geringer.

Montreal und Quebec, die beiden Ausfuhrorte, versenden jährlich 20000 kg.

Der Kanadabalsam ist bis jetzt noch keiner eingehenderen Untersuchung unterworfen worden. Zuerst wurde er analysiert von Bonastre (1825), welcher 18,6 % ätherisches Öl, 46 % eines in Weingeist leicht löslichen Harzes, 33 % eines schwer löslichen Unterharzes, etwas Kautschuk, bitteren Extraktivstoff und Spuren Essigsäure fand. Unverdorben hatte auch Kanadabalsam in den Bereich seiner Untersuchung gezogen. Er gibt von demselben nur an, daß er sich genau wie venetianischer Terpentin verhalte, doch prüfte er ihn nicht, wie den venetianischen Terpentin, auf Bernsteinsäure. Cailliot[1]) schreibt, daß man aus dem kanadischen Terpentin kristallisiertes Abietin erhalten könne. Es fehlt leider eine Analyse desselben. Wirzen[2]), welcher den Kanadabalsam auch analysierte, fand 16 % ätherisches Öl und 3 amorphe Säuren, von welchen die eine die Zusammensetzung der Abietinsäure hatte. Flückiger kommt auf Grund seiner eigenen Untersuchungen zu dem Resultat, daß Kanadabalsam keine kristallisierenden Harze enthalte. Er fand den Balsam folgendermaßen zusammengesetzt: 24 % ätherisches Öl, 59,8 in Alkohol lösliches Harz, 16,2 % in Alkohol unlösliches, aber in Äther leicht lösliches Harz. Die beiden Harze röteten zwar Lackmus, aber er konnte aus keinem von beiden eine kristallisierende Substanz erhalten.

Das ätherische Öl des Kanadabalsams enthält l-Pinen (Emmerich).

Den Kanadabalsam habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Brüning untersucht.[3])

Das Untersuchungsmaterial, Handelsbalsam sicherer Provenienz, war von hellgelber, schwach ins Grünliche spielender Färbung, schwach fluoreszierend. Geschmack bitter.

In Äther, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Toluol war der Balsam völlig löslich, in Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigäther und Petroläther löste er sich nur zum Teil unter Hinterlassung eines weißen Rückstandes. Der Bitterstoff tritt in das Wasser über,

[1]) Thèse, Straßburg 1830. Journ. pharm. 16 (1830), p. 441.

[2]) De balsamis et praesertim de balsamo canadense. Helsingfors 1849.

[3]) Tschirch und Brüning, über den Harzbalsam von Abies canadensis (Kanadabalsam). Arch. d. Ph. 1900, S. 487.

wenn man den Balsam damit erwärmt. Es gibt mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Gerbsäure Fällungen, ist aber kein Glykosid.

An der Luft trocknet der Balsam zu einem klaren durchsichtigen Firniß ein, der keinerlei kristallinische Einschlüsse erkennen läßt.

Es gibt keine Methylzahl.

Konstanten:	Säurezahl direkt	82.18—86.10
	„ indirekt	84.56—85.09
	Verseifungszahl kalt nach 24 Stunden	94.24
	„ „ „ 48 „	93.24
	„ „ „ 72 „	93.35
	„ „ „ 8 Tagen	93.66
	Verseifungszahl heiß nach 1 Stund.	101.24
	„ „ „ 2 „	197.70
	„ „ „ 4 „	197.48

Bei der trockenen Destillation wurde neben Essigsäure und Ameisensäure Bernsteinsäure (Schmelzpunkt 184.5) erhalten.

An 1% Ammonkarbonat treten 13—14% einer aus keinem Lösungsmittel kristallinisch zu erhaltenden, durch Bleiacetat vollständig fällbaren Säure, die in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Petroläther sich löst. Sie wurde Kanadinsäure genannt.

Kanadinsäure schmilzt bei 135—136°. Ihre Lösung reagiert sauer und dreht die Polarisationsebene nicht.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{34}O_2$	Berechnet für $C_{20}H_{38}O_2$
C = 77.33	77.55	77.42%
H = 11.95	11.56	12.26%

Säurezahl direkt 191.8
Verseifungszahl kalt 191.7
„ heiß 191.8
} Es besteht also keine Differenz zwischen Sz und Vz.

Die Kanadinsäure verhält sich also anders wie Laricinolsäure, Abietolsäure und Abietinsäure, welche Verseifungszahlen geben.

Die Titration ergibt, daß Kanadinsäure eine einbasische Säure ist. Es wurden zur Salzbildung 13.35% K. gebraucht. $C_{19}H_{34}O_2$ verlangt zur Bildung des Monokaliumsalzes $C_{19}H_{33}KO_2$ 13.26% K.

An 1% Soda treten 50% eines Säuregemisches, welches Verseifungszahlen gibt und sich mit Bleiacetat in zwei Anteile trennen läßt.

Nicht mit Bleiacetat fällt eine amorphe Säure und die kristallinische Kanadolsäure (0.3%), die nach mehrfachem Umkristallisieren bei 143—145° schmilzt. Sie bildet Kristalle, die der Abietinsäure ähnlich sind und sich in allen Lösungsmitteln, auch in Petroläther, lösen.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$	$C_{20}H_{30}O_2$
C = 79.22	79.16	79.47 %
H = 9.74	9.72	9.93 %

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

Mittel aus 6 Analysen: 299
Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$: 288

Konstanten: Säurezahl direkt 191.8
Verseifungszahl kalt 247.8
" heiß 328.3

Es gibt also die Kanadolsäure im Gegensatz zu der Kanadinsäure und den alsbald zu besprechenden amorphen Säuren, der α- und β-Kanadinolsäure eine Verseifungszahl. Die Kanadolsäure bedingt die Verseifungszahl des Kanadabalsams.

Hier liegt also der Fall vor, daß in ein und demselben Sekret Säuren vorhanden sind, die eine Verseifungszahl geben, und solche, die keine geben.

Die Kanadolsäure ist eine einbasische Säure.

Es wurden bei der direkten Titration 13.36% K. zur Salzbildung gebraucht. $C_{19}H_{28}O_2$ verlangt zur Bildung des Monokaliumsalzes $C_{19}H_{27}KO_2$: 13.54% K.

Die Kanadolsäure ähnelt in der Kristallform sehr der Abietinsäure. Auch ihre Bruttoformel ist dieselbe. Sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch ihr Verhalten gegen Bleiacetat: sie wird nicht gefällt. Auch besitzt sie einen anderen Schmelzpunkt.

Die Kanadolsäure wird von 2 amorphen Säuren begleitet, von denen die eine durch Bleiacetat fällbar ist, die andere nicht: α- und β-Kanadinolsäure. Sie sind zu 48—50% im Balsam enthalten, machen also etwa die Hälfte desselben aus.

α-Kanadinolsäure	β-Kanadinolsäure
Durch Bleiacetat fällbar, löslich in allen Lösungsmitteln außer in Wasser und Petroläther	Durch Bleiacetat nicht fällbar, löslich in allen Lösungsmitteln außer in Wasser und Petroläther
Schmelzpunkt 95° (sintert bei 89°)	Schmelzpunkt 95° (sintert bei 90°)
optisch inaktiv	optisch inaktiv

Analyse (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{30}O_2$	Analyse (Mittel aus 3 Analysen)
C = 78.55	78.62	78.64 %
H = 10.59	10.34	10.59 %

Salzbildungszahl Gefunden °/₀ K	Salzbildungszahl Berechnet für $C_{19}H_{27}KO_2$	Salzbildungszahl Gefunden °/₀ K
13.92	13.4 % K.	13.77

Säurezahl	199.8	197.7
Verseifungszahl kalt (nach 24 Stunden)	200.1	199.1
Verseifungszahl heiß (nach 1 Stunde)	200.7	198.8

Beide Säuren sind einbasisch und geben keine Verseifungszahl. Sie sind isomer.

Nachdem die Harzsäuren mit Ammonkarbonat und Soda entfernt waren (Kali nimmt nichts mehr auf), wurde der Rückstand unter Zusatz von KOH durch Destillation mit Wasserdampf vom ätherischen Öle befreit. Der zurückbleibende Harzkörper — 7 % des Ganzen — war in der Kälte und in der Wärme resistent gegen Alkalien. Er ist also ein Resen. Er wurde dadurch gereinigt, daß er wiederholt aus ätherischer Lösung mit Alkohol gefällt wurde. Er fällt hierbei aus, denn er ist in Alkohol unlöslich. Überhaupt sind seine Löslichkeitsverhältnisse interessant. Er löst sich leicht in Äther, schwerer in Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff, nicht völlig in Petroläther, gar nicht in Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäure, Essigäther und Wasser.

Die Substanz wurde Kanadoresen genannt.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{21}H_{40}O$.
C = 81.86	81.82 %
H = 12.87	12.99 %

Hier wie auch bei anderen Coniferenharzen wurde die Beobachtung gemacht, daß sich beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung vorwiegend an der Grenze der beiden Flüssigkeiten ein Körper abschied. Es war ein Gemisch des Kanadoresens mit Öl. Wurde letzteres durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand (wie oben) durch mehrmaliges Fällen gereinigt, so wurde reines Kanadoresen erhalten.

Die Analyse ergab die gleichen Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)
C = 81.80 %
H = 12.91 %

Die Menge betrug 5 % des Balsams. Es hatte sich also fast die Hälfte des Resens schon beim Ausschütteln abgeschieden.

Kanadabalsam enthält außerdem 23—24 % eines ätherischen Öles, das zum größeren Teile zwischen 160 und 167° übergeht.

5. Oregonbalsam.

Unter diesem Namen oder Oregon balsam of fir kommt ein dem Kanadabalsam ähnlicher Balsam in den amerikanischen Handel, der von Pseudotsuga mucronata Sndw. (Abies mucronata Rafin., A. Douglasii Lind., Pinus Douglasii β-pendula Parlat., Pseudotsuga Douglasii Carr.) der Douglas spruce, Douglas spruce fir oder Red fir gewonnen wird. Über seine Gewinnung ist Näheres nicht bekannt. Ich reihe ihn daher vorläufig neben den Kanadabalsam in das System ein.

Der Balsam ist von Fr. Rabak[1]) untersucht worden. Er fand: spezifisches Gewicht = 0.985—1.01. $[\alpha]_D = -1^0 16' + 4^0 13'$. Säurezahl = 102—116. Das ätherische Öl drehte links. Die aus dem Harze isolierte Säure vom Schmelzpunkt 156—157° scheint Abietinsäure oder eine ähnliche Säure zu sein.

6. Araucariaharze.

Die Sekrete der neukaledonischen Araucaurien — Araucaria intermedia Vieill., A. Coockii R. Br. und andere — liefern nach Heckel und Schlagdenhauffen merkwürdigerweise Gummiharze.[2]) Es wäre also zu untersuchen, ob etwa bei den Araucarien die resinogene Schicht lange erhalten bleibt und leicht mit ausfließt.

Das klare balsamische Sekret der brasilianischen Araucaria brasiliana A. Rich. fließt bei Verwundung aus älteren Stämmen aus. Es trägt die Namen Resina de pinheiro. Dasselbe enthält[3]) 6.43 % ätherisches Öl, 3.113 % Weichharz, 1.74 % Curiharzsäure, 3.447 % Piuruharzsäure, 3.447 % Araucarsäure, 50 % Gummi, Schleim und and.

---

[1]) Oregonbalsam. Pharm. Review 1904 p. 293.

[2]) Journ. ph. chim. 1887, p. 413, Rev. génér. d. scienc. Paris 1898. (Vgl. auch Catal. des Col. franc. 1867. Carrière, Trait. génér. des conifères, Paris 1867.)

[3]) Nach Hartwich, Neue Arzneidrogen 1897, S. 53. (Bei der dort zitierten Quelle finde ich nichts über das Sekret.)

β) Pathologische Coniferenharze, Harze des sekundären Harzflusses.

A. Pinusharze.

1. Terpentin und Harz der Seestrandfichte (Pinus Pinaster Solander).

Die Seestrandfichte wird in größtem Stile in Frankreich und Portugal, in geringerem auch in Spanien und Algier geharzt.

a) Bordeauxterpentin.

Der Bordeaux- (gemeine oder französische) Terpentin wird ausschließlich von dem im großen Stile in dem Depart. des Landes zwischen Bayonne und der Mündung der Gironde angebauten Pinus Pinaster Solander (P. maritima Poiret) gesammelt.[1])

Die Seestrandkiefer (Fig. 22) gleicht in ihrem Habitus unserer gemeinen Kiefer (Pin. silvestr.). Ihre Nadeln sind aber viel länger. Sie wird weniger der Harzung wegen als vielmehr um die wandernde Düne zu befestigen im südwestlichen Frankreich, im Dep. des Landes und Dep. Gironde, besonders zwischen Bayonne und Bordeaux im großen Stil angebaut. Das Gebiet der Kiefernwälder (Pignadas) umfaßt ca. 800000 ha und wird begrenzt im Westen vom Meer, im Norden von der Gironde, im Osten von der Garonne und dem Ciron, im Süden vom Douze, Midouze und Adour. Die Anpflanzung (Aussaat) erfolgt zusammen mit Ulex europ., Sarothamn. scopar., Calamagrost. arenar. Die Bäume sind mit 15 Jahren zur Harzung reif und bleiben es 45 Jahre. Die Gewinnung des Harzes (Gemmage) geschieht durch

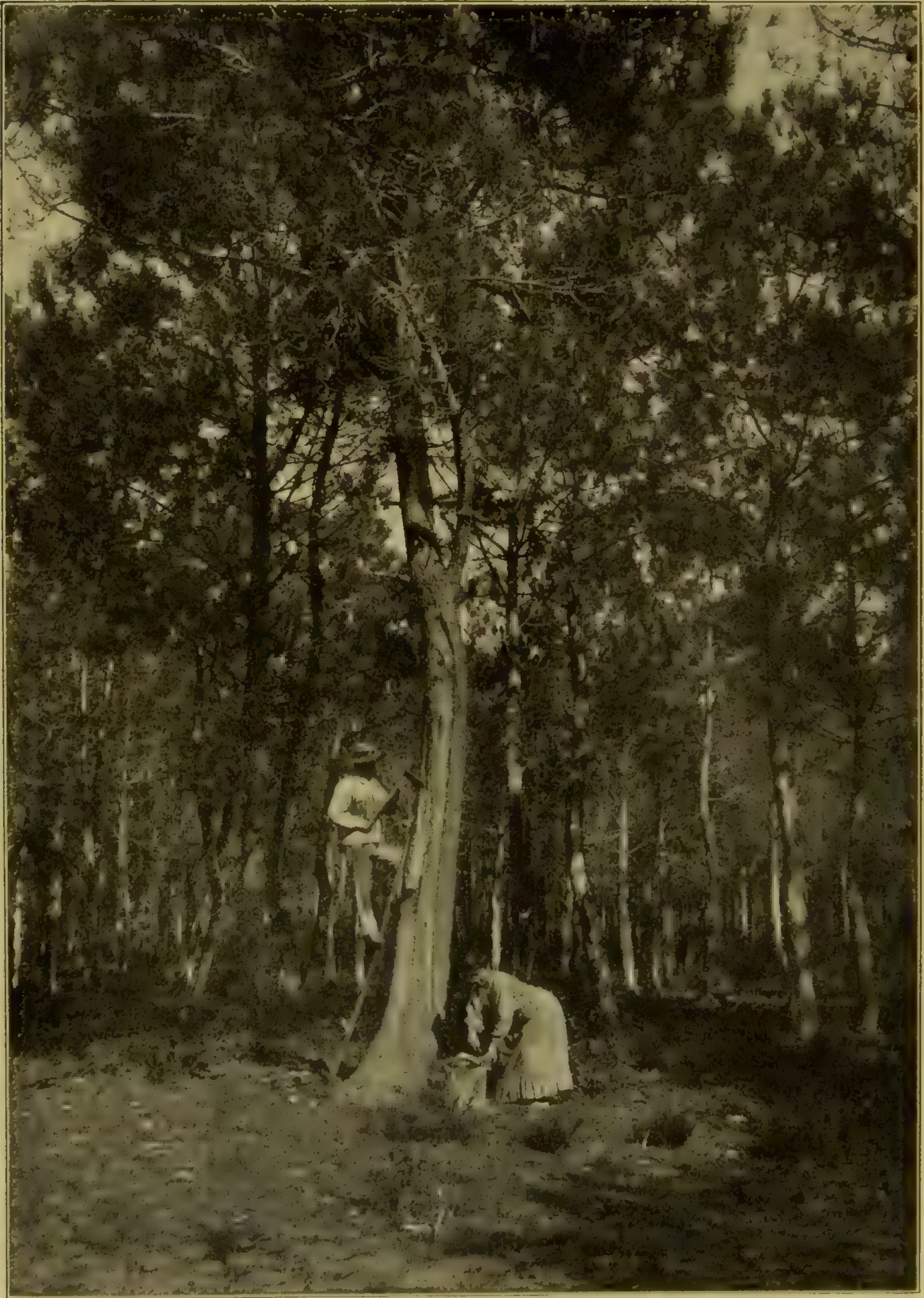
[1]) Die Gewinnung ist ausführlich mit Beigabe zahlreicher Abbildungen beschrieben in Oesterle, Die Harz-Industrie im Südwesten von Frankreich. Ber. d. pharm. Ges. 1901, 217. Frühere Angaben bei Oser, Ber. über eine Reise zum Studium der in Frankreich üblichen Harzung d. Pin. marit. Heyers Forst- u. Jagdzeit. 1874. Matthieu, Flore forest. 1877, 353. Alb. Fronsac, Etudes sur les térébenthines etc. Thèse Montpellier 1877. Reveil, Note sur les Résiniers etc. Rec. trav. soc. d'émulat. sc. pharm. 1859. Croizette Desnoyers, Notice sur le gemmage du Pine maritime 1878. Renard, l'industrie des résines dans les Landes Monit. scient. 1883. Rabaté, l'industrie des résines. Paris, Gauthier-Villars, dort eine Liste der in französ. Sprache publizierten Literatur. Kauffmann, Dans la forêt d'Arcachon in le Tour du monde 1892. Weitere Literatur bei Oesterle. Vgl. auch die Publikationen des Laboratoire de chimie appliquée à l'industrie des résines in der Revue commerciale et coloniale de Bordeaux 1900—1903 (Director: Vèzes).

Verwundung des Baumes. Im Februar wird an der Stelle des Stammes, an der die Verwundung, die Carre (Qarre) (Fig. 22, 23, 25 u. 26) an-



Figur 22.
Seestrandfichte „en gemmage“. Der pot ist an der carre befestigt, in der Mitte einige vices. Gemmage à vie. Oesterle phot.

gebracht werden soll, d. h. an der den herrschenden Winden entgegengesetzten, also der Ost- oder Nordost-Seite mit Hilfe der Barrasquite



Figur 23. Der Résinier besteigt auf dem Hachot à échellons den Baum, um mit dem Hachot die Carre nach oben zu verlängern. Die Frau entleert mit der Pelle den Pot Hugues in die Escouarte. Oesterle phot.

die Rinde bis auf eine dünne Schicht entfernt (On pare le pin). Anfang März wird dann die Carre geschlagen. Der Arbeiter schneidet mit einer eigentümlich gebogenen Axt (Hachot oder Hapchot Fig. 24) einen 4 cm langen armbreiten und 1 cm dicken Spahn tangential längs heraus und bringt durch Einschlagen des Pousse-Crampon (Fig. 24) mittelst eines hölzernen Hammers (Maillet Fig. 24) einen gebogenen schrägen Einschnitt unterhalb der Wunde an, in welchen er einen Zinkblechstreifen, (den Crampon Fig. 24, $_4$ C.) einschlägt. Zwischen diesem und einem etwas weiter unten eingeschlagenen Nagel (Pointe Fig. 24, $_4$ P.) wird ein irdener Topf (pot Hugues Fig. 24) eingeklemmt. In diesen fließt der vom Crampon dorthin dirigierte Balsam. Der Topf wird bisweilen mit einem Deckel z. T. verschlossen. Es ist dies der zuerst 1840 eingeführte „procédé Hugues“, die „gemmage système Hugues“, die jetzt fast überall eingeführt ist. Das alte Verfahren, den Balsam in einer Vertiefung an der Basis des Baumes im „Crot“ aufzufangen, wird jetzt nur noch wenig geübt und liefert schlechten Balsam (Gemme au crot). Ist die Carre angelegt, so wird vom März bis Mai alle 8 Tage, vom Juni bis Ende August dreimal in 14 Tagen und vom September bis Mitte Oktober wieder alle 8 Tage die Wunde nach oben vergrößert (Fig. 23), indem der Arbeiter mit dem Hachot je ca. 1—2 cm abschneidet. Es ist dies die Piquage. Alle 14 Tage entleert der Résinier den Topf in ein größeres Sammelgefäß (Escouarte Fig. 23), indem er ihn mit der Pelle auskratzt. Die Escouarte wird dann in Fässer oder Cisternen (Barcous) entleert. Von dort wandert das Produkt in die Destillerie. Der im Topfe sich sammelnde Balsam ist die gemme molle, der Terpentin, das auf der Wundfläche der Carre eingetrocknete feste Harz der Galipot oder der Barras. Dieser letztere wird zweimal in der Saison (im Juni und November) mit einem breiten gekrümmten Eisen (barracquit de barracqua) abgekratzt und auf einem unter dem Baume ausgebreiteten Tuche aufgefangen. In den folgenden Jahren wird die Carre verlängert. Liegt sie dann zu hoch, um sie von unten zu erreichen, so klettert der Résinier mittelst einer eigenartigen Leiter (Hachot à échelons) zu ihr hinauf (Fig. 27) oder benutzt den Hachot à échelons direkt zur Piquage (Fig. 26). Der Topf wird alsdann mittelst eines an langem Stocke befestigten gekrümmten Blechstreifens (Attrape Pot Fig. 24) herabgeholt. Im ersten Jahre soll die Höhe der Carre 65 cm betragen, in jedem der drei folgenden Jahre um 75 cm, im fünften um 80 cm verlängert werden. Sie ist dann 3,7 m lang. Die zweite Carre wird rechts von der ersten angebracht, sodaß sie von der ersten um ein Drittel des Baumumfanges



Figur 24.

Die von den Résiniers im Departement des Landes bei der Harzung der Seestrandfichte benutzten Instrumente. Oesterle phot.

entfernt ist. Die dritte wird zwischen der ersten und zweiten angelegt. Besitzt ein Baum 3 vollständig durchgeführte Verwundungen, ist er also 11—14 Jahre auf Harz ausgebeutet worden (Pin de marque), so kann er geschlagen werden, wird aber meist noch weiter geharzt. Es werden alsdann noch weitere Carres — im ganzen bis 8 und mehr — angelegt, aber immer nur eine neue im Jahr (Fig. 22). Dies ist die gemmage à vie. An Bäumen, die zur Auslichtung bestimmt sind, wird die gemmage à mort[1]) geübt. Bei ihr wird die Harzproduktion dadurch gesteigert, daß man gleichzeitig mehrere Carres anlegt (Fig. 27).



Figur 25.
Die Carre nach der Piquage, unten einige vices, schräg eingesteckte Streifen, die den Balsam nach unten leiten. Oesterle phot.

Eine Carre liefert im Jahre 1.5—2.7 Ko. (Gemme und Barras). Ein Baum von 200—300 cm Umfang kann bei gemmage à mort im Jahr gut 9 bis 11 Ko liefern. Die Destillerie zahlt etwa 42 Frc. für ein Faß von ca. 340 l.

Die gemme enthält Terpentinöl (Essence) 18%, Harz (Produits secs) 70%, Wasser 10%, Unreinigkeiten 2%.

Der größte Feind der Bestände sind die Waldbrände. Allein im Dep. de la Gironde

[1]) Violette unterscheidet auch noch Gemmage-épuisement du pin d'éclaircie und Gemmage-épuisement préalable à la coupe rase (Rabaté p. 40).

wurden 1898 13034 ha Wald durch Feuer zerstört. Zur Bekämpfung der Feuer gibt es besondere Vorschriften.

Das rohe Harzbalsam (gemme molle) wird in den Produktionsgebieten selbst von der Harzdestillerie hauptsächlich auf Terpentin (pâte de térébenthine), Terpentinöl und Kolophonium verarbeitet. Die Gemme molle wird in Kesseln erhitzt, absetzen gelassen und coliert



Figur 26.
Der Résinier benutzt das Hachot à échelons direkt zur Piquage.
Nach Kauffmann, Dans la fôret d'Arcachon.

(pâte de térébenthine à la chaudière) oder in Kisten gegossen, deren Boden kleine Löcher hat. Diese lassen, der Sonnenwärme ausgesetzt, durch die Löcher den geklärten Balsam ausfließen (pâte de térébenthine au soleil). Oder endlich, man setzt den in Fässern befindlichen Balsam der Sonne aus und sammelt den zwischen den Fugen durchsickernden

klaren Balsam (pâte de térébenthine de Venise.)[1]) Diese „Terpentines" „pâtes de térébenthine" werden aber nur in geringer Menge hergestellt. Die Hauptmenge der gemme molle wird auf Kolophonium (s. d.) und Terpentinöl verarbeitet (Fig. 28).

Der Bordeaux-Terpentin ist ein trüber Balsam, der sich nur beim Erwärmen klärt, aber beim Abkühlen unter Abscheidung zahlreicher wetzsteinförmiger Kristalle wieder fast körnig wird. Diese Kristalle sind noch leichter sichtbar zu machen, wenn man zu dem Balsamtropfen unter dem Deckglase etwas Alkohol fließen läßt.

Der erste, welcher französ. Terpentin resp. französ. Kolophonium untersuchte war Baup.[2]) Er erhielt daraus eine krist. Substanz, die in dreiseitigen Blättchen kristallisierte und in 4 T. Alkohol sich löste. Er nannte sie „Acide pinique", Pininsäure. (Die in vierseitigen Blättchen kristallisierende Säure aus dem Harze von Pinus Abies nannte er „Acide abiétique", Abietinsäure.) Laurent[3]) erhielt aus dem Bodensatze des französ. Terpentins und dem Bordeaux-Kolophonium eine krist. Säure. Er nannte dieselbe Pimarsäure und fand sie gleich zusammengesetzt wie die Silvin- und Pininsäure: $C = 79.7$ $H = 9.7$. Er studierte ihre Salze und destillierte sie im luftverdünnten Raume. Er erhielt hierbei eine prozentual gleich zusammengesetzte krist. Säure, die Pyromarsäure. Bei Behandlung mit HNO_3 erhielt er N-haltige amorphe Azomarsäure, bei der Destillation ein Öl, das Pimaron. Duvernoy[4]) zeigte, daß der Laurentschen Säure in der Tat die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zukommt. Weitere Untersuchungen über die Pimarsäure führten aus: Duvernoy[5]), Maly[6]), Flückiger[7]), Bruylants[8]), Siewert[9]), Liebermann[10]), Haller[11]), Dietrich[12]), Ducommun[13]). Nachdem es Cailliot[14]) durch Kochen mit Alkohol gelungen war, die Pimarsäure zu zerlegen in eine in kaltem Alkohol wenig lösliche rechtsdrehende (+ 50°), über 200° schmelzende krist. Säure, die Dextropimarsäure,

---

[1]) Man unterscheidet bei der Klärung die Chaudières ordinaires, die Chaudière Dromart, die Chaud. Gabriel Col., Chaud. Dalbouze, Chaud. Lapeyrère, Chaud. Dorian. Chaud. Lartigau.

[2]) Extract d'une lettre de M. Baup. Ann. chim. phys. 31 (1826) p. 108.

[3]) Ann. chim. phys. 72, 383. Über Pimarsäure, Pyromarsäure und Azomarsäure, Lieb. Ann. 34 (1840) 272.

[4]) Über Pimarsäure und ihre Modifikationen. Lieb. Ann. 148 (1868) 143.

[5]) Lieb. Ann. 161 (1872) 115. Ebenda 149 (1869) 244. Ebenda 148 (1868) 143. Pimars. und ihre Modifikationen, Diss. Tübingen 1865.

[6]) Lieb. Ann. 149 (1869) 244.

[7]) Journ. pract. Chem. 101, 235.

[8]) Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 447. Bull. acad. roy. belg. 2 Ser. 41, p. 589; 42 (1875), p. 370.

[9]) Zeitschr. ges. Naturw. 14, 311. Jahresber. 1859, 508.

[10]) Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 1884.

[11]) Ebenda 18 (1885) 2165.

[12]) Etude comparée sur l'acide abiétique et l'acide pimarique Thèse Berne 1883.

[13]) Etude sur les acides cristallisables des Abiétinées Thèse Berne 1885.

[14]) Ber. d. d. chem. Ges. 7 (1874) 484. Bull. soc. chim. 21 (1874) 387.

in eine in kaltem Alkohol löslichere linksdrehende (— 66°), bei 145° schmelzende Säure (= Laurents Pyromarsäure) und eine dritte, die vielleicht ein Gemisch beider ist — fand Vesterberg[1]), daß die Pimarsäure sich in drei Säuren zerlegen läßt, in Dextropimarsäure, dreht rechts (+ 72.5°) Schmp. 210—211°, in Lävopimarsäure, dreht links (— 272°) Schmp. 140—150° und eine dritte Säure, die verwandt mit Hallers Pimarsäure ist. Cailliots Pyromarsäure ist ein Gemenge von Dextro- und Lävopimarsäure.

Ich habe den französischen Terpentin mit Herrn Brüning untersucht.[2])

Der aus Bordeaux bezogene Balsam ließ unter dem Mikroskop die charakteristischen Kristalle erkennen. Methoxyl war in demselben nicht nachzuweisen.

Säurezahl direkt	122.9—123.67	Es besteht also keine wesentliche Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl.
„ indirekt	123.6—124.01	
Verseifungszahl kalt	126.3—126.4	
„ heiß	125.7—126.4	

Die trockene Destillation lieferte neben Ameisen- und Essigsäure eine kleine Menge Bernsteinsäure.

An heißes Wasser tritt ein Bitterstoff.

An Ammonkarbonat traten 6—7%, an Soda 56—60% des Harzes.

Der an 1% Ammonkarbonat übergehende Anteil — 13 Ausschüttelungen genügten zur Erschöpfung — war amorph und durch Bleiacetat nicht zu zerlegen. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer, drehte die Polarisationsebene nicht, schmolz bei 118 bis 119° und enthielt kein Methoxyl.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_2$
C = 75.77	75.58%
H = 10.02	9.96%

Die Säure wurde Pimarinsäure genannt. Sie ist homolog der Picea-Pimarsäure.

Säurezahl	251.9
Verseifungszahl	255.4
Salzbildungszahl gefunden:	17.54% K
Salzbildungszahl berechnet für $C_{14}H_{21}KO_2$:	17.56 K

Die Säure ist also einbasisch.

Der an 1% Sodalösung gehende Anteil wurde in Methylalkohol zur Kristallisation gestellt. Er lieferte reichlich rundlich warzige Kristall-

[1]) Über Pimarsäuren. Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) 3339, 19 (1886) 2167, 20 (1887) 3248. Kemiska studier öfver några hartser Upsala 1890.

[2]) Tschirch und Brüning, Über den Harzbalsam von Pinus Pinaster (Bordeaux Terpentin), Arch. d. Ph. 1900, 630.



Figur 27.
Die Résiniers beklettern den Baum mit dem Hachot à échelons, um die Carre nach oben zu verlängern. Gemmage à mort.
Nach Kauffmann, Dans la fôret d'Arcachon.

aggregate, die sich oft zu derben, blumenkohlartigen Bildungen oder Kristallkrusten vereinigten. Eine Trennung, wie sie Vesterberg gelang — es hatte sich aus der Lösung der beiden Säuren ein Riesenkristall der Lävopimarsäure abgeschieden —, gelang uns, trotz vielfach variierter Versuche nicht.

Der Schmelzpunkt unserer Säure lag bei 144—146°, die Säure begann bei 136° zu sintern. Der Schmelzpunkt blieb der gleiche auch



Figur 28.
Harzdestillation in dem Departement des Landes.
Oesterle phot.

nach vielfachem Umkristallisieren. Die Lösung war schwach sauer. Sie drehte nicht. Methoxyl war nicht nachzuweisen.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$
C = 79.43	79.47 %
H = 9.95	9.93 %

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab als Mittel aus 5 Analysen 291. Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$ 302.

Säurezahl	185.66	Es besteht also keine Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl.
Verseifungszahl kalt	185.97	
„ heiß	185.89	

Die Salze sowohl wie die Titration ergaben, daß die Säure einbasisch ist.

	Gefunden	Berechnet für	
Kaliumsalz	10.89 % K	$C_{20}H_{29}K.O_2$	= 11.47 % K
Calciumsalz	6.24 % Ca	$(C_{20}H_{29}O_2)_2$ Ca	= 6.24 % Ca
Bleisalz	25.87 % Pb	$(C_{20}H_{29}O_2)_2$ Pb	= 25.46 % Pb
Silbersalz	26.37 % Ag	$C_{20}H_{29}AgO_2$	= 26.39 % Ag

Salzbildungszahl 12.93 % K. Berechnet für $C_{20}H_{29}KO_2$ = 12.91 % K.

Da früher bei der Pimarsäure optische Drehung gefunden wurde, die nach unserem Ausschüttelungsverfahren hergestellte Säure aber, wie bereits oben erwähnt, optisch inaktiv war, wurde zum Vergleich aus dem gleichen Material nach dem alten Verfahren (Digerieren des Harzes mit verdünntem Alkohol, Lösen des Rückstandes und Kristallisieren) Pimarsäure dargestellt. Dieselbe zeigte die gleiche Kristallform und die gleichen Reaktionen wie die nach unserem Verfahren dargestellte Säure und auch den gleichen Schmelzpunkt = 144—145°.

Die Analyse ergab:

(Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$
C = 79.44	79.47 %
H = 9.96	9.93 %

Das Drehungsvermögen betrug $[\alpha]_D$ = — 4.66°—5.33°.

Hierdurch ist erwiesen, daß die optische Aktivität der Pimarsäure verloren geht, wenn man die Säure mit Alkalien ausschüttelt und sie aus dieser Lösung mit einer Mineralsäure wieder abscheidet.

Es gilt dies nicht nur von der Pimarsäure, sondern auch von den übrigen Coniferenharzsäuren, die Drehungsvermögen besitzen.

Als sich auch nach längerem Stehen aus der Pimarsäurelösung keine Kristalle mehr abschieden, wurde die nunmehr verbleibende amorphe Säure mittelst Bleiacetat getrennt, beide Säuren waren inaktiv. Sie wurden α- und β-Pimarolsäure genannt. Sie waren zu 48—50 % im Balsam enthalten.

	α-Pimarolsäure Schmp. 90—91°		β-Pimarolsäure Schmp. 89—90°
	Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{26}O_2$	Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)
	C = 78.73	78.83 %	78.81
	H = 9.65	9.49 %	9.57
Säurezahl	= 195.91	. . . .	196.44
Verseifungszahl kalt	= 199.47	. . . .	199.33
„ heiß	= 195.32	. . . .	198.85

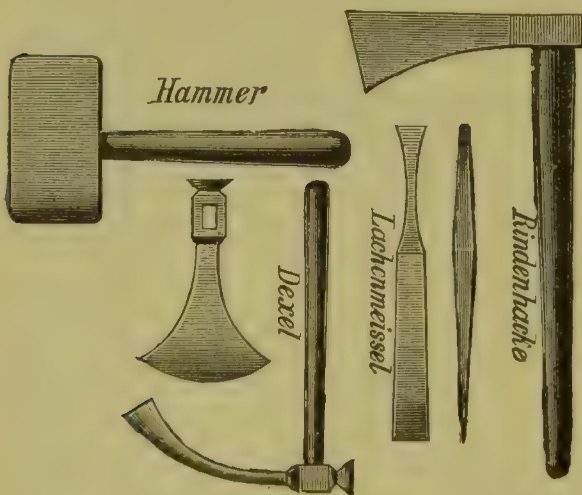
Beide Säuren sind, wie die Titration ergibt, einbasisch, beide sind untereinander isomer und der Pimarsäure homolog.

Das Bordoresen war in fester, analysenreiner Form nicht zu bekommen. Es war nicht völlig von den höchst siedenden Anteilen des Öles zu trennen. Es blieb weich. Es betrug 5—6% des Harzes.

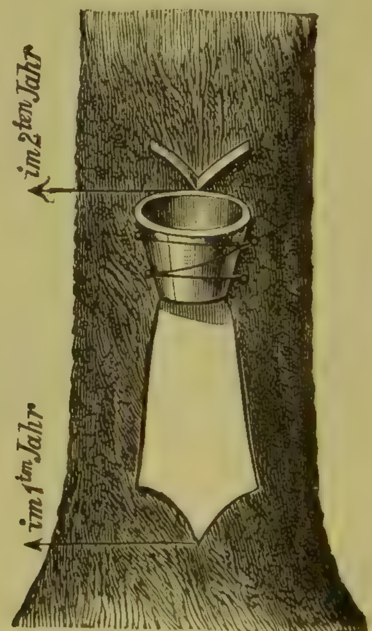
Das ätherische Öl siedet bei 150—175° und besitzt ein spezifisches Gewicht von 0.865. Es betrug 28—29% des Balsams. Der leichter flüchtige Anteil betrug 25—26%, der schwerer flüchtige 3—4%.

b) Portugiesischer Terpentin.

In der portugiesischen Provinz Estremadura im Südwesten der spanischen Halbinsel, besonders im Forste Leira werden die Seestrandfichten nur an einer Seite und zwar an der Basis des Baumes verwundet. Die Art der Gewinnung des Balsams ist ähnlich der im Dep. des Landes üblichen. Man fängt auch hier den Balsam in beweglichen Töpfen auf,



Figur 29.
In Portugal übliche Harzungswerkzeuge.
Nach Andés.

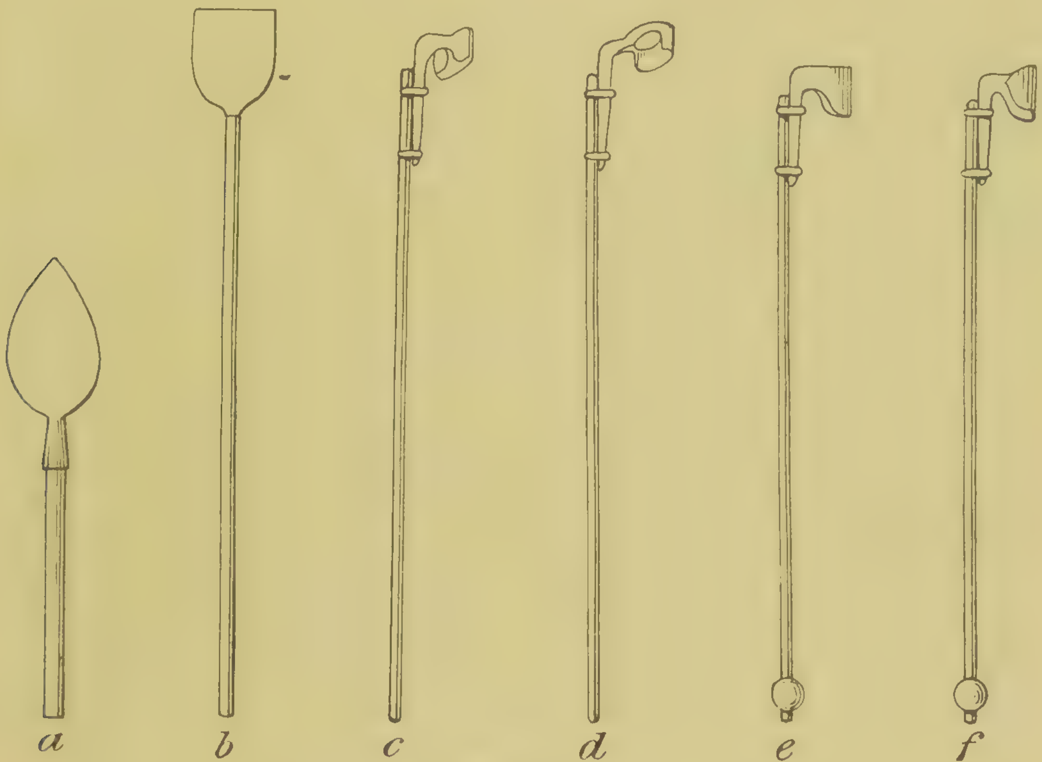


Figur 30.
Methode der Harzung in Portugal.
Nach Andés.

die da und dort mit Holzdeckeln halb verschlossen werden. Die Wunde nimmt ziemlich die halbe Breite des Stammes ein. Sie ist oben rund und endet unten in einen stumpfen Winkel. Sie wird allmählich nach oben verlängert.

Andés beschreibt das Verfahren wie folgt: „Man bringt an dem Stamme des Baumes eine Lache an, welche eine um weniges geringere

Breite hat als der halbe Umfang des Stammes beträgt. Begonnen wird damit, daß man einige cm über dem Boden in die Rinde und das darunter liegende Holz einen stumpfwinkligen Einschnitt macht, dessen Scheitel nach unten gekehrt ist. In diesen Scheitel wird das Traufblech eingesteckt und über demselben die Rinde und das junge Holz bis zu einer Höhe von 12 cm abgetragen. Die Lache wird durch die ganze Sommerzeit nach oben erweitert, so daß sie am Schlusse derselben 60 cm lang ist. Hart unter das Traufblech kommt der Topf



Figur 31.

Die in Nordamerika bei der Harzung (Turpentine orcharding) üblichen Instrumente.
a Dipper. *b* Pusher. *c* Puller (scraper) offen. *d* Puller (scraper) geschlossen. *e* Hacker geschlossen. *f* Hacker offen.

zu stehen. Im nächsten Jahre eröffnet man in gleicher Weise 20 cm über der alten Lache eine neue und befestigt nunmehr den Topf mittelst Draht an hierzu in den Stamm eingeschlagenen Ösen. Den Topf hält man mit einem Brettchen bedeckt“ (Fig. 30).

Die in Portugal verwendeten Werkzeuge (Fig. 29) sind die folgenden: Hacke zum Entblößen des Stammes, Meißel und Hammer zur Herstellung des ersten Einschnittes zur Einführung des Traufbleches, Dexel zum Erweitern der Lache, Leiter, Topf, Traufblech, hölzerner

Spatel zum Entleeren der Töpfe, Ständer aus Eisenblech, in welchen der Inhalt des Topfes entleert wird.

Die portugiesische Harzproduktion scheint ziemlich umfangreich zu sein.

3. Nordamerikanischer Terpentin und Scrape

(vorwiegend von Pinus australis Mich. (Pinus palustris Mill.) weniger von Pinus heterophylla).

Der nordamerikanische Terpentin bildet nicht wie der französische einen dünnflüssigen Balsam, sondern ist meist ein weiches Harz. Es kommt dies daher, daß bei der amerikanischen Bearbeitungsmethode sehr viel mehr Terpentinöl verdunstet, als bei der französischen.



Figur 32.
Amerikanische Harzungswerkzeuge.
(Hacker und Puller.)

Das amerikanische oder „Boxsystem" der Harzgewinnung[1]) bei der Sumpfkiefer, das im „long leaf beet", d. h. in Georgia, Nord- und Südcarolina, Florida, Alabama, Missisippi und Luisiana angewendet wird, beginnt in dem Turpentine orchard mit dem „Box cutting", dem Herstellen einer 35 cm breiten, 17,5 cm hohen und 8,7 cm tiefen Vertiefung an der Basis des Baumes (Fig. 34). Dies geschieht

[1]) Bezüglich der amerikanischen Harzproduktion sind besonders die Arbeiten C. Mohrs zu vergleichen: Verbreitung der terpentinliefernden Pinus-Arten im Süden d. Ver. Staaten, Pharm. Rundsch. 1884. The timber pines of the Southern United States. U. S. Dep. Agric., Forestr. Bull. 13, 1896 mit 27 Tafeln. Hier eine ausführliche Schilderung der Harzung (auch Ref. in Pharmacogn. Jahresber.). Im übrigen vgl. das Kapitel Kolophonium. Dann: André-Michaux, hist. des arbres forestières de l'Amér. septentrion. I. Willard B. Shuptrine, Harzgew. in Carolina, Georgia und Florida, Americ. Drugg. 1884, p. 86; Ashe, the forests, forest lands and forest products of eastern North Carolina. North Carolina Geolog. Survey 1894. Bastin and Trimble, Some North American Coniferae, Am. Journ. pharm. 1897. Sherrard, a working plan for forest lands in Hampton etc., South Carolina. U. S. Dep. agric. Forestry; Herty, a new method of terpentine orcharding, U. S. Dep. Agric. Forestry Bull. 40, 1903; Vèzes, l'industrie résinière aux états-unis. Rev. commerc. et colon. Bordeaux 1903; Pitard, les pins à résine d'Amérique, ebenda 1902; Rabaté, l'industrie des résines, Paris Gauthier-Villars.

im Winter vermittelst einer langen schmalen Axt. Manchmal werden bei größeren Bäumen mehrere (3—4) Boxes angelegt. Der Box wird kleiner bei kleineren Bäumen angelegt. Nun folgt das „Cornering“.



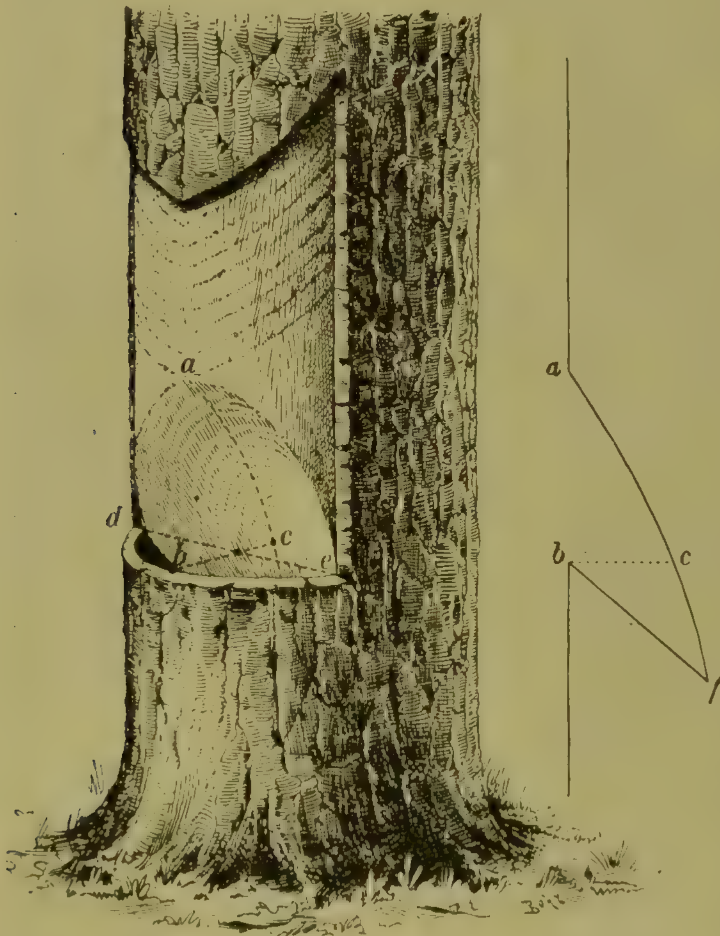
Figur 33.
Das Vergrößern der Wundfläche mit dem Hacker bei der amerikanischen Harzungsmethode. Phot.

36*

Meist arbeitet hierbei ein rechtshändiger mit einem linkshändigen Arbeiter zusammen. Es wird mit einer Axt eine 2,5 cm tiefe Lache (Fig. 33 u. 34) angelegt der folgenden Form:

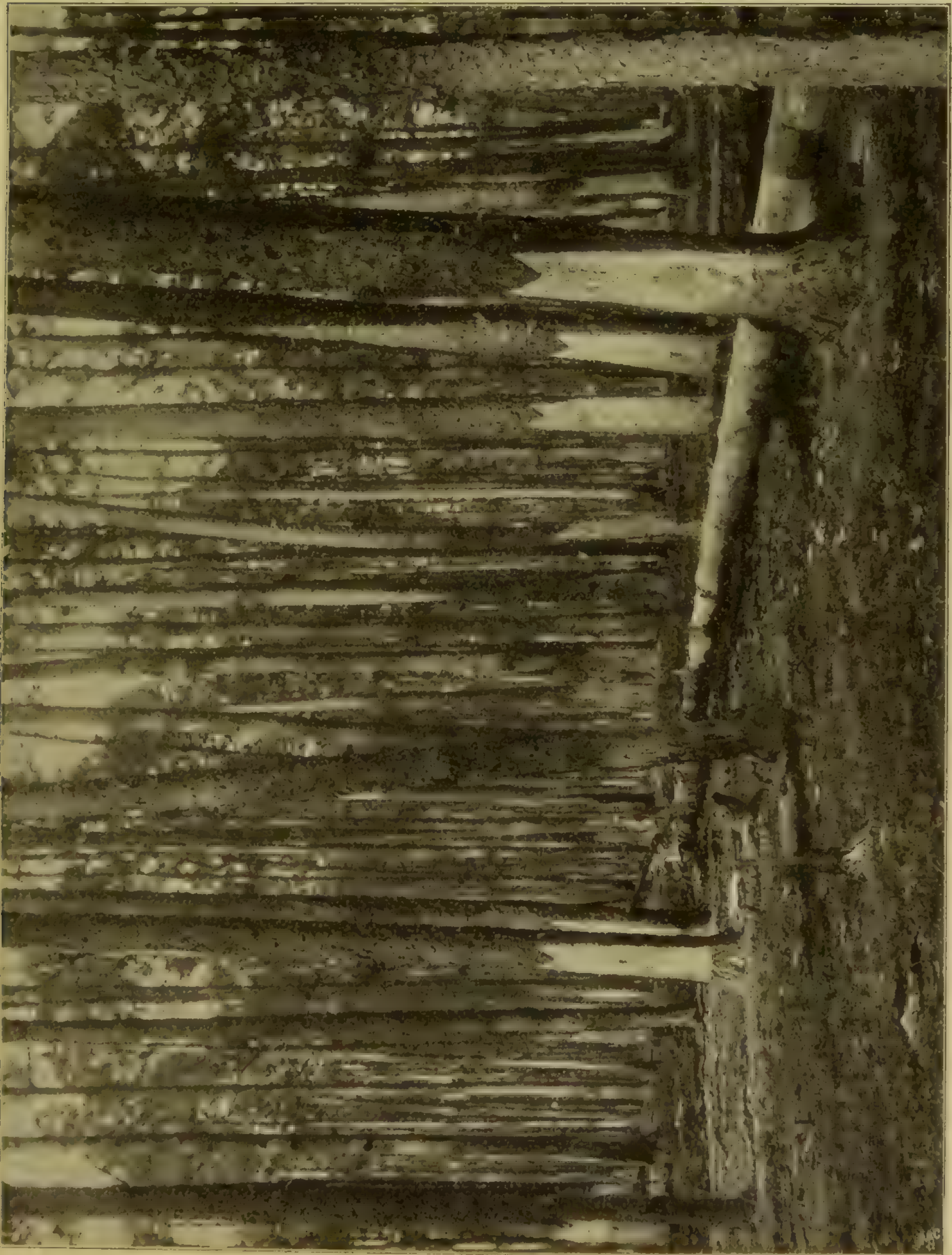


Dann folgt das „Shipping" („haking", scarification). Dasselbe beginnt im zeitigen Frühjahr und wird alle Wochen fortgesetzt bis zum November. Es dient dazu, einen stets neuen Harzzufluß zu ermöglichen. Man bedient sich hierbei einer Hacke („Hack") mit u-förmiger Schneide, die an dem unteren Rande geschärft ist und rechtwinklig in einem Holzgriffe steckt, der an seinem Ende ein Eisengewicht von 5 bis 7 Pfund Schwere trägt (Fig. 31, 32 u. 33). Der Shipper entfernt ein ca. 2 cm breites Stück der Rinde und des Holzes über der Lache. Die seitlich geneigten Schnittflächen am oberen Ende sind einen Zoll tief, werden von links nach rechts und von rechts nach links gemacht und schneiden sich genau vertikal über der Mittellinie des Box. Der Winkel, den sie bilden, wird „Peak" genannt. An ihrem unteren Ende liegt der „Streak" (Strich). Der Shipping wird wöchentlich wiederholt. Liegt der „streak" so hoch, daß er mit der Hacke nicht mehr erreicht werden kann, so wird zum Shipping der „Puller" benutzt (Fig. 31).



Figur 34.
Die noch jetzt am meisten übliche Harzungsmethode Nordamerikas (Boxsystem).
Nach Rabaté, l'industrie des résines.

32 Striche Shipping pro Baum entsprechen einer Saisonarbeit des Shippers. Dem Shipping folgt das „Dipping“. Das Harz fließt in den Box, anfangs



Figur 35.
Die zumeist übliche (alte) Harzungsmethode Nordamerikas (Boxsystem). Phot.

schnell, dann allmählich langsamer. Nach 6—7 Tagen hört der Fluß auf. In Intervallen von 3—4 Wochen wird das Harz (Dip) vermittelst

eines flachen Metallinstrumentes, das sich an einem langen Stiele befindet (Dipper oder dip spoon, Fig. 31), in größere Gefäße (Eimer) geschöpft. Aus den Gefäßen wird das Harz in Barrels entleert, die gefüllten Fässer werden in die Destillerie (still) gebracht (Fig. 36).

Am Ende der Shipping-Saison wird das Harz, welches an der Oberfläche (face) des Baumes angetrocknet ist (Scrape oder hard



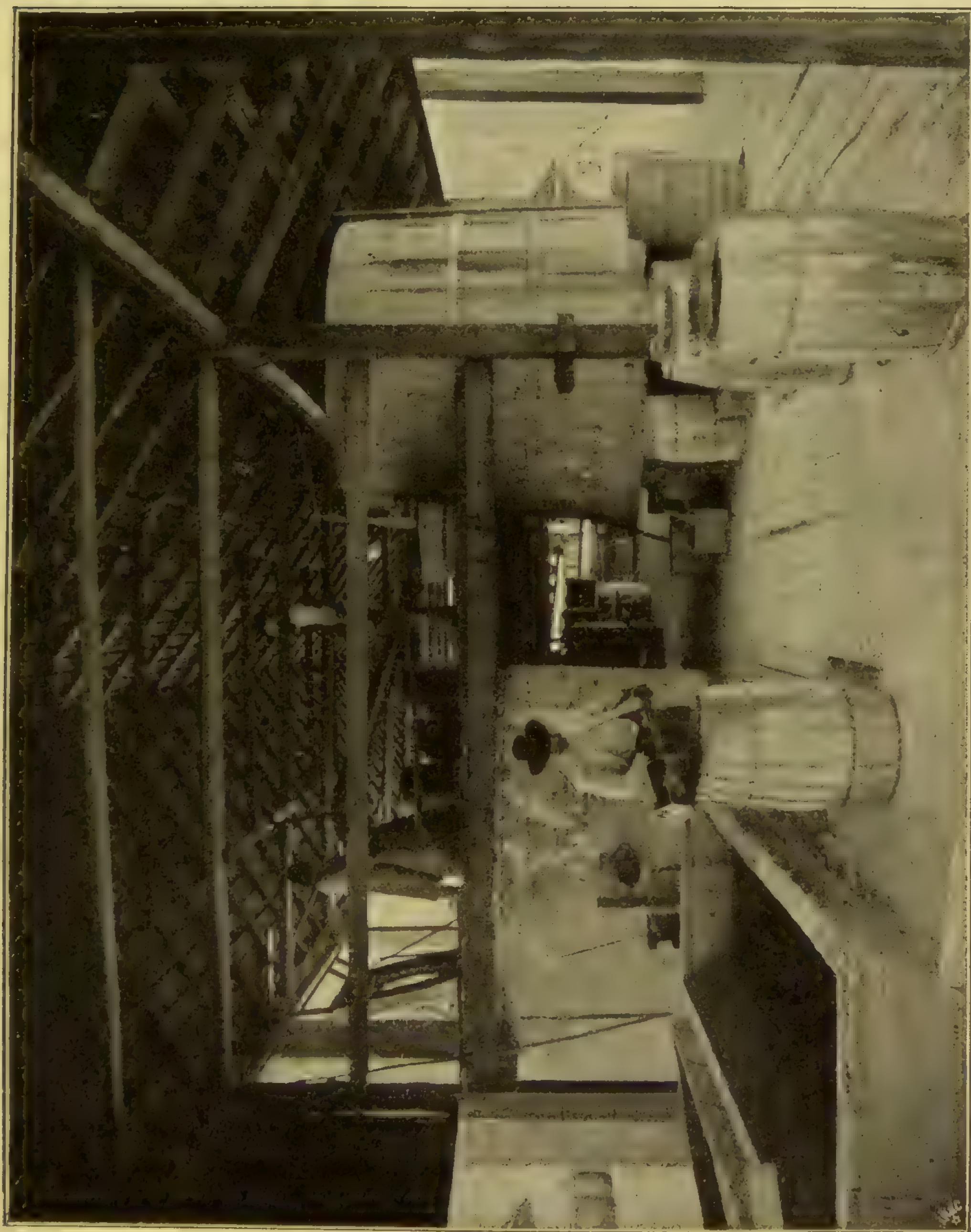
Figur 36.

Altes Harzungsverfahren in Nordamerika. Ausschöpfen des Box, Abkratzen des Harzes, Einfüllen in die Fässer und Verladen derselben. Phot.

gum), mit einem flachen, scharfen Werkzeuge entfernt (Scraping) und in barrels gesammelt. Dieser „scrape“ enthält nur halb soviel Terpentinöl wie der „dip“ aus den „boxes“.

Nachdem die Bäume das Scraping durchgemacht, wird zum „Raking“ geschritten, d. h. es wird der Boden 3 Fuß rings um jeden Baum von allen brennbaren Substanzen, Harzstücken, Nadeln, Gras usw. mittelst einer breiten Hacke befreit. Das Verfahren ist not-

wendig wegen der häufigen Bodenfeuer, die oft auf die Harzbäume überspringen.



Figur 37.
Das Innere einer nordamerikanischen Harzdestillerie. Im Mittelgrunde sieht man einen Destillierapparat und (rechts) das große Kühlfaß. Phot.

Ein „Crop" — die Einheit einer Ernte — umfaßt 200—250 acres und enthält 8—10 000 boxes. An jedem Baum sind meist zwei

boxes. Das shipping eines crop ist die wöchentliche Arbeit eines shippers. Ein „woodsman“ hat die Aufsicht über 10—15 solcher crops.

Jeder crop ist in Unterabteilungen (drifts) eingeteilt.

Die Destillation wird meist ziemlich primitiv unter Zusatz von Wasser mittelst direkten Feuers betrieben (Fig. 37). Das Kolophonium wird geschmolzen unten abgezogen und sogleich heiß in Fässer filtriert.



Figur 38.
Der „Schuler Prozeß“, der vor einiger Zeit in Nordamerika versucht wurde (the first cut in the tree by the Schuler process).
Nach Bastin und Trimble, Some North Amer. Coniferae 1897.

Das Harz des ersten Jahres heißt „virgin rosin“. Es ist blaßgelb, das späterer Jahre ist dunkler.

Daß das Box-Verfahren, das vielfach einer gemmage à mort gleichkommt, viele Schwächen besitzt, liegt auf der Hand. Der Box schwächt den Baum, der Baum bricht leicht im Sturm an der Stelle der Boxes, ein großer Teil des Terpentinöles verdunstet auf dem immer länger werdenden Wege, das Harz wird von Jahr zu Jahr dunkler, Brände sind leicht möglich und schädigen den Baum, in den Boxes sammelt sich Wasser, das dort stehen bleibt, zerstörende Insekten können den Baum leichter attackieren u. a. m.

Man hat daher in neuer Zeit nach anderen Systemen gesucht, die die Übelstände vermeiden.

So wurde schon 1869 von Pudigon ein Ersatz der Box vorgeschlagen, dann wurde Schuler ein anderes Verfahren patentiert, das 1895 in Westlake in Betrieb war (Fig. 38). Er verwendete eiserne oder irdene cups (Töpfe) zum Auffangen des Terpentins. Damals waren

60000 Töpfe an den Bäumen angebracht. Die Terpentinsammler haben sich aber nicht zu diesem Verfahren bekehrt, da es ihnen zu



Figur 39.
Die neue Methode (cup and guttersystem) der Harzgewinnung in Nordamerika (cup and gutters used in collecting crude turpentine).
Aus: Dep. of agric. Bur. of forestry Bull. Nr. 40, 1903.

teuer wurde. Sowohl die Erstanschaffungen wie der Bruch belasteten sie zu sehr. Ferner wurden Verbesserungen des Box-Verfahrens vor-

geschlagen von Johnson, Steele, Hazard, Hamilton, Clements, Ivey, Cooper, Ketchum, Smith und anderen. Doch haben sich



Figur 40.

Vorrichtung, um das abgekratzte Harz von nach dem neuen Verfahren in Nordamerika geharzten Bäumen aufzunehmen (scrape box for gathering scrape from unboxed trees).

Aus: Dep. of agric. Bur. of forestry Bull. 40, Taf. XV.

diese Vorschläge, wie es scheint, nicht bewährt. Sehr wichtig sind die Untersuchungen Mohrs über die Sumpfkiefer geworden, der das

Cupverfahren warm empfiehlt. Sie haben, da Mohr eine baldige Erschöpfung der Wälder voraussagte, verbesserten Verfahren den Boden geebnet.

Neuerdings (1901 und 1902) wurde denn auch mit Unterstützung des Departm. of agriculture der Versuch gemacht, ein dem französischen Verfahren ähnliches einzuführen.[1]) Es ist besonders das Verdienst von Ch. Herty dies vortreffliche System studiert, mit dem alten System verglichen und warm empfohlen zu haben. Herty verwendete Töpfe (cup) und Rinnen (gutter). Daher heißt das System „cup-and-gutter-system“ (Fig. 39). Die Töpfe haben am oberen Rande ein Loch und werden an einem Nagel aufgehängt. Die 5 cm breiten und 15—30 cm langen Rinnen sind aus galvanisiertem Eisen. Sie werden oben möglichst weit unter der fließenden Partie schräg geneigt in mit der Breitaxt hergestellten Einschnitten angebracht und leiten den Balsam in den Topf. Der Hauptvorteil des neuen Systems liegt darin, daß der cup beweglich ist (der box nicht), daß man also mit dem cup am Stamme hinauf wandern kann und daß die schräg gerichteten gutters dem Terpentin den kürzesten Weg zum cup weisen, also weniger Terpentinöl verdunstet. Eine Versuchsreihe zeigte, daß im ersten Jahr erhalten wurden:

	Beim Box-System:	Beim Cup-gutter-System:
Barrels Dip	101.	121.
Gallons Terpentinöl . .	1134.	1385.

Das System hat eine große Zukunft.

Das vom Baume abgelesene, an demselben erhärtete Harz trägt in Nordamerika den Namen Scrape.

Auch für das Absammeln des abgeschabten Harzes sind jetzt verbesserte Einrichtungen in Betrieb genommen worden (Fig. 40).

Die Hauptmenge der Rohprodukte geht in die „Naval Stores Industry“. Zu den „Naval Stores“ gehören: Der Roh-Terpentin (Resin), das Terpentinöl (Spirits of turpentine), das Kolophonium (Rosin), das Pech (Common Pitch) und der Kiefernteer (Pine tar).

Das uns zur Untersuchung vorliegende Rohprodukt haben wir der Liebenswürdigkeit des (inzwischen verstorbenen) Prof. Trimble aus Georgia zu verdanken.

Pinus palustris, die hauptsächlichste in Amerika zur Gewinnung von Terpentinprodukten, besonders von amerikanischem Kolophonium benutzte Spezies, hat in den südlichen Teilen der Union einen sehr ausgedehnten Verbreitungsbezirk.

[1]) Ch. Herty, a new method of terpentine orcharding, U. S. Dep. agric. Bullet. 40, 1903.

Das Rohharz (resin) der long leaf pine — die gebräuchlichste Bezeichnung für Pin. palustr. Müll. — ist farblos oder von strohgelber Färbung, hat die Konsistenz des Honigs und deutlichen Terpentingeruch und -geschmack. Oft bildet es aber eine noch härtere Masse, die überhaupt nicht mehr fließt. Die beste Sorte erhält man während des ersten Bearbeitungsjahres, nämlich das „virgin dip“ oder „soft white gum“. Das Produkt der folgenden Jahre „Yellow dip“ ist bedeutend dunkler, zäher und ärmer an ätherischem Öl.

Ich habe das Harz mit Herrn F. Koritschoner untersucht.[1])

Das Rohprodukt stellte ein unsauberes Gemenge von ziemlich weichem Harz, Rindenpartikeln und Steinchen dar. Das Harz löste sich leicht in Äther und hinterließ dabei die erwähnten Verunreinigungen, welche gegen 5 % ausmachten. Vom Äther befreit, bildete der zurückbleibende Teil eine gleichmäßige, schön gelbe Masse, die in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich, in Petroläther dagegen unvollständig löslich war. Wasser nahm nur den Bitterstoff auf.

Konstanten: Säurezahl direkt = 79.57—82.04
„ indirekt = 81.20—90.16
Verseifungszahl kalt nach 24 Stunden = 150.36
„ „ „ 48 „ = 147.84
„ „ „ 8 Tagen = 148.96
Verseifungszahl heiß nach 1 Stunde = 168.28
„ „ „ 2 Stunden — 165.20
„ „ „ 3 „ = 178.92
Jodzahl = 87.56—88.23

100 g Rohharz wurden in einer tubulierten, mit Thermometer versehenen Retorte auf dem Sandbade erhitzt. Bei einer Temperatur von 120—160° ging neben Wasser ein gelbliches Öl von angenehm aromatischem Geruch und saurer Reaktion über. Die erhaltene Menge betrug gegen 10 g. Das bei 160—220° übergehende Destillat war bedeutend dunkler gefärbt, reagierte stark sauer und besaß einen unangenehmen stechenden Geruch. Die Ausbeute betrug ca. 25 g. Das bei einer Temperatur von 220—250° übergehende Destillat war schwarzbraun gefärbt, zeigte einen ausgesprochenen Teergeruch, reagierte neutral und wies starke Fluorescenz auf. Das zuletzt über 250° übergehende Destillat war wieder etwas heller gefärbt, fluoreszierte sehr stark und reagierte neutral. Diese Flüssigkeit erstarrte noch während der Destillation in der Vorlage zu einer breiartigen Masse mit ausgesprochenem Teergeruch. Die Ausbeute betrug gegen

[1]) Tschirch und Koritschoner, Arch. d. Pharm. 1902, S. 568.

15 g. Als Rückstand blieb Kohle. Essigsäure wurde in den Destillationsprodukten mit $FeCl_3$, mit $H_2SO_4 + C_2H_5OH$ und durch die Kakodylreaktion nachgewiesen, Ameisensäure durch $AgNO_3$ und $HgCl_2$. Im Verlaufe der trockenen Destillation konnte eine Sublimation von Bernsteinsäure an den Wandungen der Retorte nicht wahrgenommen werden, doch gelang es, dieselbe aus den Destillationsprodukten zu isolieren und zu identifizieren.

Ein Teil sämtlicher Fraktionen wurde in Äther gelöst und einigemal mit 1%iger Natriumkarbonatlösung im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Nach der vollkommenen Abscheidung beider Flüssigkeiten wurde die wässerige Flüssigkeit abgezogen und der anhaftende Äther durch gelindes Erwärmen verjagt. Die mit H_2SO_4 angesäuerten wässerigen Flüssigkeiten wurden hierauf zur Trockene eingedampft, mit heißem absolutem Alkohol öfters extrahiert und vom ungelösten Natriumsulfat abfiltriert. Der Alkohol wurde nun abdestilliert und ein Teil des Rückstandes mit H_2O aufgenommen. In einem Teil dieser Lösung erhielten wir durch neutrales Eisenchlorid den zimmtbraunen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, im anderen Teile durch Chlorcalcium und Alkohol den Niederschlag von Calciumsuccinat. Chlorbaryum erzeugte den weißen Niederschlag von Baryumsuccinat, und Bleiacetat einen solchen von Bleisuccinat. Es war also Bernsteinsäure bei der trockenen Destillation entstanden.

An dem über 250° übergehenden Destillate, das schon in der Vorlage erstarrte, konnten wir nach einiger Zeit eine überraschende Wahrnehmung machen. Wir fanden nämlich, daß dieses Destillationsprodukt, das sich durch seine große Fluoreszenz auszeichnete, von einer Menge glitzernder Blättchen durchsetzt war, die ziemlich gleichmäßig in der talgartigen Grundmasse verteilt waren und in ihrem Aussehen an Naphthalin erinnerten.

Zur Isolierung der Kristalle preßten wir die ganze Masse in einem kühlen Raume aus, reinigten die zurückbleibende Kristallmasse mit Äther, lösten in heißem Alkohol und stellten diese Lösung zur Kristallisation. Beim Erkalten schossen perlmutterartig glänzende, blau fluoreszierende Kristalle an, die abgepreßt wurden. Nach mehrfacher Reinigung erhielten wir völlig geruch- und geschmacklose Kristalle mit dem Schmelzpunkte von 98°.

Die Analyse ergab:

$$\left.\begin{array}{l} C = 92.05 \\ H = 7.51 \end{array}\right\} C_{18}H_{18} \text{ verlangt } \left\{\begin{array}{l} C = 92.31\,\% \\ H = 7.69\,\% \end{array}\right.$$

Dieser Körper war also Reten.

Wir stellten uns noch eine kleine Menge Retenpikrinsäure dar, um eine Stütze für die Verbrennung zu haben, indem wir die alkoholische Retenlösung mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung im Überschuß versetzten. Nach kurzer Zeit schossen orangegelbe Nadeln an, welche bei 124° schmolzen. Der Körper war also auch dadurch als Reten charakterisiert.

Nach den Angaben der Literatur schmilzt Reten bei 98,5°, Retenpikrinsäure bei 124°.

Den Bitterstoff erhielten wir durch mehrmalige Extraktion mit heißem Wasser und Abdampfen der Flüssigkeiten. Es gelang uns nicht, denselben in kristallinischem Zustand zu erhalten und wir mußten uns daher mit einigen Reaktionen begnügen, die wir mit der bitter schmeckenden Flüssigkeit vornahmen. Der mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Gerbsäure versetzte Auszug gab dieselben charakteristischen Reaktionen wie der Bitterstoff des russischen Pechs. (s. d.)

An 1°/₀ Ammonkarbonatlösung treten 5% des Harzes.

Bis zur Erschöpfung waren 138 Ausschüttelungen nötig. Die wiederholt gereinigte und getrocknete Säure stellte ein weißes, lockeres Pulver ohne Geruch und Geschmack dar. Die Säure schmolz gegen 110°, obwohl schon bei 95° Bräunung und Sinterung wahrzunehmen war. Sie löste sich in den öfters schon erwähnten Lösungsmitteln vollständig, in Petroläther nur teilweise. Die Kristallisationsversuche mit Gemischen von Äthyl- und Methylalkohol, mit Äther und anderen Kristallisationsmitteln verliefen resultatlos, während Versuche mit Petroläther ein eigentümliches Resultat ergaben. Die Harzsäure löste sich nicht vollständig in Petroläther, sondern hinterließ einen geringen Rückstand, von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat zur Kristallisation gestellt, zeigte nach einiger Zeit eine kleine Menge von mit einer braunen schmierigen Masse umgebenen Kriställchen. Infolge des geringen Materials war es uns aber nicht möglich an die Reinigung dieses Körpers zu gehen, jedoch konnten wir konstatieren, daß der aus der Ammonkarbonat-Ausschüttelung gewonnene Körper nicht einheitlicher Natur ist, sondern ein Gemisch mehrerer — wahrscheinlich zweier — Säuren repräsentierte.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_2$
C = 75.30	75.00%
H = 9.34	9.62%

Säurezahl direkt:		= 187.99.
„ indirekt:		= 191.80.
Verseifungszahl kalt nach 24 Stunden:		= 237.72
„ heiß nach 1 Stunde:		= 257.60
„ „ „ 2 Stunden:		= 227.00
„ „ „ 3 „		= 222.00

Nach heißer einstündiger Verseifung wurden zur Neutralisation der Säure = 17.94% K gebraucht. Die aufgestellte Formel $C_{13}H_{20}O_2$ verlangt zur Bildung ihres Monokaliumsalzes 18.75% K.

Durch die 2- und 3-stündige heiße Verseifung scheint eine Zersetzung einzutreten, da dabei weniger Kalium gebunden wird, wie bei der einstündigen heißen Verseifung.

Jodzahl = 66.1.

1 g verbrauchte 52.10 ccm $^n/_{10}$ J-Lösung = 0.0661 J.

An Natriumkarbonatlösung gehen 59—64% des Reinharzes.

Es waren 49 Ausschüttelungen nötig, bevor die gesamte Harzsäure aus der Harzlösung entfernt war. Nach wiederholter Reinigung der Rohsäure erhielten wir ein Produkt, das ein weißes lockeres und amorphes Pulver darstellte, welches bei 105—112° schmolz, dagegen aber unter 100° zu sintern begann. Die Lösungsverhältnisse waren dieselben. Die alkoholische Lösung reagierte sauer und war optisch inaktiv.

Säurezahl direkt:	= 174.72—175.28
„ indirekt:	= 175.28—176.12
Verseifungszahl kalt nach 24 Stunden:	= 204.00
„ „ „ 48 „	= 210.00
„ „ „ 8 Tagen	= 221.00
„ heiß „ 1 Stunde:	= 202.00
„ „ „ 2 Stunden:	= 224.00
„ „ „ 3 „	= 235.00

Aus den Auflösungen der Rohsäure in Methyl- und Äthylalkohol erhielten wir nach mehrwöchentlichem Stehen im Kälteschrank ein kristallisierendes Produkt. Die gereinigte Säure, die Palabietinsäure genannt wurde, zeigte in ihren Kristallformen völlige Identität mit der Beljiabietinsäure. Herr Privatdozent Dr. Hugi, Assistent am geologisch-mineralogischen Institut der Universität Bern, hatte die Liebenswürdigkeit, die von uns isolierte Säure der kristallographisch optischen Untersuchung zu unterwerfen und teilte folgendes darüber mit: „Die mir vorliegende Substanz bildet Blättchen von beiläufig 4 mm Querschnitt und unregelmäßigen Umrissen. Im durchfallenden Licht erscheinen dieselben farblos, im auffallenden dagegen zeigen sie einen äußerst schwach gelblichen Farbenton. Die Kristalle sind stark

lichtbrechend. Auch ihre Doppelbrechung ist hoch, sodaß die keilförmig zugespitzten Ränder Interferenzfarben von der ersten bis zur sechsten Farbenordnung aufweisen. Sie erscheinen in ihrer Hauptausdehnung im polarisierten Licht mit dem Weiß höherer Ordnung. Die Substanz ist optisch zweiachsig mit positivem Charakter der Doppelbrechung und großem Achsenwinkel. Die parallelen Begrenzungsflächen der Blättchen sind gegen die positive Bisectrix stark geneigt."

Der Schmelzpunkt dieser Säure lag zwischen 153—154°, sobald langsam erhitzt wurde, dagegen bei 160°, wenn rasch erhitzt wurde. Die Ausbeute betrug 6—7%.

Es ist bemerkenswert, daß nach Angaben der Literatur die Schmelzpunkte der Abietinsäure zwischen 135° (Flückiger) und 165° (Maly) liegen, und beinahe ebenso viele verschiedene Schmelzpunktsangaben gemacht wurden, als Autoren sich mit diesem Thema beschäftigten. Mach, dessen Arbeit zu der Annahme einer neuen Abietinsäureformel führte, erhielt je nach der Darstellung der Abietinsäure verschiedene Schmelzpunkte. Während er beim Einleiten von trockener Chlorwasserstoffsäure in eine alkoholische Kolophoniumlösung eine Säure mit dem Schmelzpunkt 153—154° erhielt, zeigte die durch 68% Alkohol gewonnene Säure einen Schmelzpunkt von 139—140°. Mach führte diese Differenzen auf die verschiedenen Reinheitsgrade der Säuren zurück. Wir wollten uns nun die Überzeugung verschaffen, ob diese Schmelzpunktdifferenzen nur immer mit dem Reinheitsgrad der Säuren in Verbindung zu bringen sind, oder ob nicht die Gewinnungsmethoden einen Einfluß auf diese Schwankungen ausüben. Wir stellten uns einerseits aus dem Kolophonium, andererseits aus dem Harze von Pin. palustris nach den früheren Methoden die kristallisierenden Säuren dar und fanden, daß die durch 68% Alkohol erhaltene Säure den Schmelzpunkt 143—144° zeigte, während die durch Chlorwasserstoffsäure gewonnene Säure erst gegen 153—154° schmolz. Während wir bei der nach der ersten Methode gewonnenen Säure nur Kristallkrusten bemerkten, konnten wir durch die Chlorwasserstoffmethode schön ausgebildete dreieckige Kristalle gewinnen. Es lagen uns nun 3 nach verschiedenen Methoden gewonnene Säuren vor, von welchen 2 sich im Schmelzpunkte glichen, während die dritte in dieser Beziehung abwich. Wir mußten nun nach einem Unterscheidungsmittel für diese Körper suchen, was uns auch mit Hilfe der Polarisation gelang. Es zeigte sich nämlich, daß, während die nach meinem Verfahren hergestellte Säure optisch inaktiv war, die beiden anderen Säuren ein Drehungsvermögen besaßen. Die durch 68% Alkohol gewonnene Säure zeigte ein Drehungsvermögen von

$[\alpha]_D = -68{,}42^0$, die durch Chlorwasserstoffsäure gewonnene $[\alpha]_D = -85{,}14^0$. Aus diesen Ergebnissen kann vielleicht geschlossen werden, daß die nach meinem Verfahren gewonnene Säure erst durch die Behandlung mit Alkalien optisch inaktiv wurde, und die beiden anderen Körper nicht als identisch, sondern als isomer anzusprechen sind. Es wäre daher angezeigt, bei der Schmelzpunktsangabe stets die Methode der Gewinnung anzuführen.

Die Säure war in den bekannten Lösungsmitteln löslich. Die alkoholische Lösung rötete Lackmus.

Der Nachweis der Methoxylgruppen fiel negativ aus, ebenso gelang es uns nicht, ein Acetylprodukt zu erhalten. Bei der Acetylierung erhielten wir die ursprüngliche Säure, die von einer harzartigen Masse umschlossen war. Diese scheint ein Zersetzungsprodukt der Palabietinsäure zu sein, welche der Acetylierungstemperatur nicht Stand hielt.

Die völlig gereinigte Säure färbte sich, trotzdem sie vor Licht und Luft geschützt aufbewahrt wurde, sehr bald schwach gelb.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$	$C_{19}H_{28}O_2$
C = 79.10	79.47	79.16 %
H = 9.89	9.93	9.72 %

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab (nach der Beckmannschen Siedemethode mit Aceton als Lösungsmittel) folgende Werte:

1.	2.	3.	4.	5.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$	$C_{20}H_{30}O_2$
306	294	282	302	286	294	288	302

Säurezahl:	= 182.00
Verseifungszahl kalt nach 24 Stunden:	= 295.28
„ heiß „ 1 Stunde:	= 320.88

Zur Neutralisation der Säure wurden 12.66 % K. gebraucht. Die Säure $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt zur Bildung ihres Monokaliumsalzes 12.91 % K.

Jodzahl = 164.8.

0.20 g Säure verbrauchten 25.96 ccm $^n/_{10}$ J = 0.3296 J

Das neutrale Salz (aus der Titration berechnet) enthielt 10.99 % K.

Das neutrale Salz $C_{20}H_{29}KO_2$ verlangt einen Gehalt von 11.47 % K.

Das saure Kaliumsalz enthielt 3.17 % K.

Das saure Salz der Zusammensetzung $C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3\,C_{20}H_{30}O_2$ verlangt 3.12 % K.

Das Silbersalz ergab 26.35% Ag. Das Silbersalz der Formel $C_{20}H_{29}AgO_2$ verlangt 26.40% Ag.

Das Bleisalz ergab 25.46% Pb. Das Bleisalz der Formel $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ verlangt 25.31% Pb.

Während also die Verbrennungszahlen etwas besser auf $C_{19}H_{28}O_2$ stimmen, deuten die Salze eher auf die Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Aus den Mutterlaugen der kristallisierenden Säure konnten wir durch Trennung mit alkoholischer Bleiacetatlösung 2 amorphe Säuren (α- und β-Palabietinolsäure) erhalten. Die durch Pb fällbare Säure wurde α-Palabietinolsäure, die durch Pb nicht fällbare Säure β-Palabietinolsäure genannt.

Beide Säuren stellten in reinem Zustand weiße geruch- und geschmacklose Pulver dar. Kristallisationsversuche verliefen resultatlos. Beide Säuren zeigten dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die kristallisierende Säure. Beide Säuren begannen gegen 90° zu sintern und schmolzen erst gegen 95° vollständig. Die Ausbeute betrug 53—57%.

α-Palabietinolsäure		β-Palabietinolsäure
Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{16}H_{24}O_2$	Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)
C = 77.42	77.42	77.22%
H = 9.59	9.68	9.53%
Säurezahl: 193.76		190.40
Verseifungszahl kalt: 246.40		235.20
„ heiß: 311.92		299.04
Salzbildungszahl durch Titration ermittelt	$C_{16}H_{24}O_2$ verlangt zur Bildung von $C_{16}H_{23}KO_2$	Salzbildungszahl durch Titration ermittelt
13.45% K	15.73% K	13.25% K
Kalisalz aus der Titration berechnet	Berechnet für $C_{16}H_{23}KO_2$	Kalisalz aus der Titration berechnet
11.92% K	13.64% K	11.74% K
Jodzahl = 65		Jodzahl = 64.4

Beide Säuren sind also einbasisch.

Nachdem die ätherische Lösung des Harzes durch fraktionierte Ausschüttelung vollständig erschöpft war, wurde der Äther mehrmals mit Wasser gewaschen und dann auf dem Dampfbade abgezogen. Es hinterblieb im Kolben ein dunkelgelber Rückstand von aromatischem Geruch, welcher durch Destillation mit Wasserdampf vom ätherischen Öl befreit wurde. Nach dieser Destillation verblieb ein schmieriger gelber Körper, der gegen KOH sowohl in der Kälte als auch in der

Wärme völlig resistent blieb. Trotz aller Versuche war es uns nicht möglich, denselben in fester Form zu erhalten. Durch seine Eigenschaften charakterisierte sich dieser Körper als Resen. Er wurde Paloresen genannt. Er war von hellbrauner Farbe mit schwacher Fluoreszenz, durchsichtig, ohne wahrnehmbaren Geruch und zähflüssiger Konsistenz. Infolge der dunklen Färbung dieses Resens konnten wir mit Ausnahme der Hirschsohnschen Phytosterinreaktion keine andere vornehmen. Die Ausbeute betrug 10%.

Die Hauptmenge des ätherischen Öls ging bei der früher erwähnten Destillation am ersten Tage über, während der Rest erst nach 14 tägiger Destillation abzuscheiden war. Das über $CaCl_2$ getrocknete und destillierte Öl bildete eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Terpentinölgeruch und einem spezifischen Gewicht von 0.864. Der Siedepunkt lag zwischen 155 bis 172°. Das Öl war in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff fast in jedem Verhältnis löslich, in Alkohol dagegen nur bei Gegenwart von überschüssigem Lösungsmittel. Das Öl drehte die Polarisationsebene nach rechts, während das Rohharz und die Palabietinsäure eine Linksdrehung aufwiesen. Im frischen Zustand reagierte es neutral, bei längerem Stehen verharzte es und rötete Lackmuspapier schwach. Die Ausbeute betrug 20—22%.

4. Abietene.

Unter diesem Namen kommt (seit 1868) gelegentlich das Harz von (nach Lemnons Feststellung) Pinus Jeffreyi Murr. (Diggerfichte) in den Handel, das früher von Pinus sabiniana Dougl. abgeleitet wurde. Der Baum ist am häufigsten in der südlichen Sierra und in den San Bernardino Mountains. Das Harz enthält nach Schorlemmer und Thorpe[1]) Heptan.

5. Schwarzföhrenharz von Pinus Laricio Poiret.

Das Harz der Schwarzföhre wird besonders in Niederösterreich gewonnen.

---

[1]) Ann. Ch. Pharm. 217, S. 149.

37*

†) Österreichischer Terpentin.

Der österreichische Terpentin wird von der Schwarzföhre Pinus Laricio Poiret gesammelt,[1]) die in Niederösterreich[2]) geharzt wird.

Die jährliche Produktion von Niederösterreich betrug 1900 (nach Stöger) 50000 Meterzentner. Davon entfielen 15 % auf Terpentinöl, 48 % auf Kolophonium, 14 % auf Brauerpech. Auch hier macht sich die amerikanische Konkurrenz bemerklich.

Die Gewinnung des Peches von der Schwarzföhre ist ein alter Erwerbszweig Niederösterreichs.

Die Harzdistrikte befinden sich bei Pirnitz, Mödling, Baden, Guttenstein, zwischen Wiener Neustadt und Neunkirchen, im Piesling- und Triestingtal. Die Harzungsmethode ähnelt sehr der amerikanischen. Etwa 10—20 Jahre vor dem Abtriebe der Bäume beginnt der Pechbauer (Pecher, Harzreißer) mit der „Schälung". Zur Harznutzung werden 50—100 Jahre alte, jedenfalls nicht jüngere als vierzigjährige Schwarzföhren benutzt. Etwa 30—60 cm vom Boden wird im Frühjahr mit der Axt am Fuße des Baumes und zwar an der Südseite sorgfältig mit der Grandelhacke (Fig. 43) eine Höhlung (das Grandel oder der Schrott) in beistehender Form hergestellt, die etwa $^1/_2$—$^2/_3$ der Stammbreite einnimmt. Über dieser Höhlung wird Rinde und Splint mit einer hammerartigen Axt (Dechsel Fig. 43) allmählich bis zu einer Höhe von 30—45 (höchstens 50) cm entfernt, eine Lache hergestellt. Der austretende Harzbalsam sammelt sich in dem Grandel. Die Wunde wird in den folgenden Jahren nach oben hin jedesmal um 35—40 cm vergrößert und dies viele Jahre lang fortgesetzt. Schließlich liegt die obere Wundstelle viele (5—8) Meter über dem Grandel (Fig. 42). Um den Harzfluß möglichst quantitativ in den Grandel hinabzuleiten, werden schräggestellte Holzspähne (Vorlegscheiter) in die Seiten der Wundfläche in vorher hergestellte Klaffen eingesteckt. Dieselben sind auf beistehender Abbildung (Fig. 41) gut zu sehen. Trotzdem dieselben dem Balsam den kürzesten Weg hinabweisen, geht doch auf der großen Wundfläche und auf dem weiten Wege viel Terpentinöl verloren. Da



[1]) W. Stöger, Ueber die Harzung der österr. Schwarzföhre. Mittheil. aus d. forstl. Versuchsw. in Österreich II (1881), S. 408.

[2]) Man findet da und dort die Angabe, daß die Schwarzföhre auch in Frankreich und Corsica geharzt werde. Ich habe nicht feststellen können, ob dies in der Tat und wo es geschieht.

der Harzfluß nach einigen Tagen infolge Hartwerdens des Harzes an der Luft sich stark verlangsamt oder ganz aufhört, wird die Lache am oberen Ende geplätzt, d. h. die Rinde wird mit dem Dechsel abgespalten und das Plätzen wöchentlich zweimal wiederholt. Auf diese Weise wird also die Lache, die niemals mehr als $^2/_3$ des Stammumfanges ein-



Figur 41.
Die niederösterreichische Harzungsmethode. Unten das Grandel, an der großen Wunde (Lache) die schräggestellten Vorlegscheiter. Mitlacher phot.

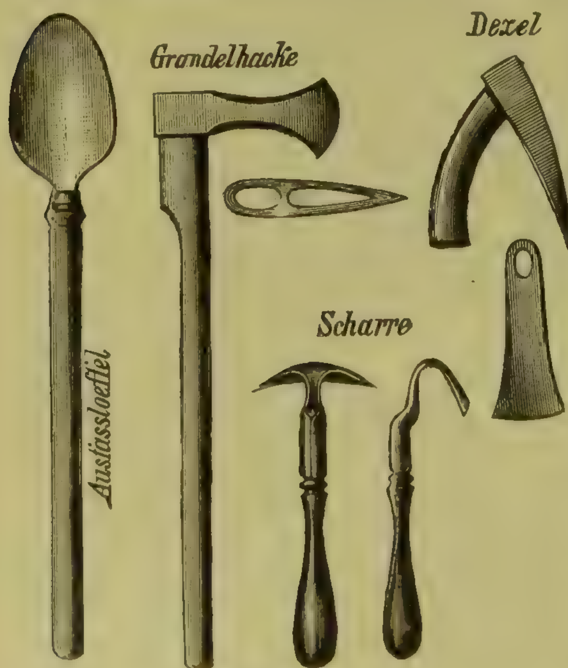
nehmen darf, ganz allmählich vergrößert. Den flüssigen Terpentin (Rinnpech) schöpft man alle zwei Wochen mit dem Pechlöffel (Fig. 43) aus den Grandeln und bewahrt ihn in in die Erde eingelassenen Fässern. Das auf der Lache erhärtete Pech wird im Herbst mit der Scharre (Fig. 43) abgekratzt (Scherrpech, Scharrpech). Dabei wird die sogenannte Pecherschürze verwendet. „Sie besitzt am unteren Ende

zwei Ahle oder Stifte und in der Mitte ein gebogenes Stäbchen, welches der Schürze eine korbförmige Höhlung zu geben hat. Der Pecher



Figur 42. Niederösterreichische Pecher bei der Arbeit.
Aus Andés, Harzprodukte.

stößt die Stifte, nachdem er die Schürze straff quer über die Lache gespannt hat, in die Rinde des Baumes, sodaß beim folgenden Abkratzen das Scharrharz in die ausgespannte Schürze fällt" (Andés).



Figur 43.
In Niederösterreich gebräuchliche Harzungswerkzeuge. Nach Andés.

Ein Pecher braucht also zu seiner Arbeit: die Spalt- oder Anhauhacke, die Grandelhacke, das Dechsel (Dexel) zum Plätzen der Lache, den Pechlöffel zum Ausheben des Peches aus dem Grandel, das Pechbüttel mit Abstreifeisen zur Übertragung des Harzes in die Lagertröge, die Scharre (oder das Pechkrückel) zum Abkratzen des Scharrharzes und die Pechschürze (Fig. 43).

Ein Baum kann 10—20 Jahre lang hintereinander ge-

harzt werden. Ein Arbeiter plätzt täglich 400—500 Stämme. Ein Baum liefert einen durchschnittlichen Harzertrag von $2^1/_2$—3 kg. Einzelne Bäume an günstigen Standorten liefern bis 10 kg.

Neuerdings wurde auch die französische Harzungsmethode in Niederösterreich versucht. Besonders hat man den Topf an Stelle des Grandel zu setzen vorgeschlagen.

Den österreichischen Terpentin, der bisher noch niemals untersucht wurde, habe ich mit Herrn G. Schmidt untersucht.[1])

Das Untersuchungsmaterial verdanken wir der Firma Gebr. Fritz in Wien. Es stammte aus der Harzraffinerie von Rud. Zimmermann in Pirnitz bei Gutenstein in Niederösterreich. Es bildete einen zähflüssigen, undurchsichtigen Balsam von Honigkonsistenz, angenehmem, terpentinölartigem Geruche, und bitterem, kratzendem Geschmacke. Beim Stehen schied er sich in einen klaren oberen Anteil und einen trüben Bodensatz, der unter dem Mikroskop zahlreiche wetzsteinförmige Kristalle erkennen ließ.

Er löste sich in den üblichen Harzlösungsmitteln, schwierig in Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Er gab keine Methoxylzahl und lieferte keine Paracumarsäure bei der Hydrolyse. Das spez. Gewicht betrug 1.875.

Säurezahl direkt:	Mittel	113.2
„ indirekt:	„	117.6
Verseifungszahl kalt:	„	113.2
„ heiß:	„	125.1

Die trockene Destillation lieferte neben fluoreszierenden Ölen, Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure, der wässerige Auszug einen Bitterstoff.

An Ammonkarbonat treten 25% des Rohharzes. Zur völligen Erschöpfung waren zirka 500 Ausschüttelungen erforderlich. Die hierbei erhaltene Säure war durch Bleiacetat nicht fällbar, schied sich aber aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Kalihydrat in Stücken quantitativ als Kalisalz ab. Die mit Petroläther gereinigte Säure war in den üblichen Lösungsmitteln löslich. Schmp. 80°. Optisch inaktiv. Methoxyl war nicht nachzuweisen. Die Säure wurde Laricopininsäure genannt.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{21}H_{30}O_3$
C = 76.44	76.36%
H = 9.31	9.09%

[1]) Tschirch und G. Schmidt, Über den Harzbalsam von Pinus Laricio Poiret (Österr. Terpentin) Arch. d. Ph. 1903, 570 und Schmidt, Dissert. Bern 1903.

Säurezahl direkt:	Mittel	176.9
„ indirekt:	„	178.2
Verseifungszahl kalt:	„	222.2
„ heiß:	„	242.9

An Natronkarbonat treten 34% des Harzes. Aus Methyl-Äthylalkohol kristallisiert eine bei 97° schmelzende Säure, die optisch inaktiv ist und kein Methoxyl enthält. Sie wurde Laricopinonsäure genannt.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{28}O_4$
C = 72.67	72.29%
H = 8.77	8.43%

Molekulargewichtsbestimmung (Mittel aus 5 Analysen) 319. Berechnet für $C_{20}H_{28}O_4$ = 332.

Das Kalisalz ließ sich nicht darstellen. Aus der Titration berechnet enthielt es 11.16% K. $C_{20}H_{27}KO_4$ verlangt 10.54% K.

Das Silbersalz ergab 24.17% Ag. $C_{20}H_{27}AgO_4$ verlangt 24.60%.

Das Bleisalz ergab 23.9% Pb. $(C_{20}H_{27}O_4)_2Pb$ verlangt 23.80%.

Das Baryumsalz ergab 17.13% Ba. $(C_{20}H_{27}O_4)_2Ba$ verlangt 17.43%.

Säurezahl direkt:		179.9—182.8
„ indirekt:		183.6—186.4
Verseifungszahl kalt:	Mittel	210.0
„ heiß:	„	257.2

Die Säure läßt sich nicht acetylieren.

An Kalihydrat trat nach den beiden vorhergegangenen Ausschüttelungen nichts über. Die trockene Destillation der mit Kalihydrat ausgeschüttelten Gesamtharzsäuren liefert (neben flüssigen Kohlenwasserstoffen) Reten. Schmelzpunkt 98.5°.

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{18}$
C = 92.11	92.31%
H = 7.51	7,69%

Die Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 123°.

Das in Alkalien unlösliche Laricopinoresen ist zu 2% im Harz enthalten. Es war in analysenreiner Form nicht zu erhalten. Es gehört zu den beim Erwärmen in 80% Chloralhydratlösung löslichen Resenen (vgl. S. 42).

Das ätherische Öl siedet zwischen 154 und 164°. Die Hauptmenge geht zwischen 155 und 160° über. Spezifisches Gewicht = 0.872. Ausbeute 35%.

††) Das Überwallungsharz der Schwarzföhre.

Das Überwallungsharz der Schwarzföhre bildet Krusten oder Knollen mit bernsteinartiger Bruchfläche, die an der Luft matt oder rötlich wird. Das Pulver ist pfirsichblütrot. Der Geruch erinnert an die Zimtsäureharze. Der Geschmack ist aromatisch, nicht bitter. Es ist durch und durch kristallinisch. Die Kristalle sind schiefe rhombische Tafeln (Wiesner).

Über seine Bestandteile vgl. S. 620.

6. Ungarischer Terpentin
(von Pinus Mughus Scop.).

Angeblich soll in den Gebirgen Ungarns von Pinus Mughus Scop. der Latschenkiefer, der aus den Spitzen der jungen Zweige ausfließende Balsam in Flaschen aufgefangen und als ungarischer Terpentin in den Handel gebracht werden.

Ich konnte trotz mehrfacher Bemühungen auch im Lande selbst kein Muster von diesem Balsam erhalten.

Über seine Bestandteile ist nichts bekannt.

7. Karpathischer Terpentin
(von Pinus Cembra L.).

In den Karpathen soll Pinus Cembra L., die Zirbelkiefer oder Arve, geharzt werden. Es gelang mir nicht, auch bei Nachforschungen im Lande selbst eine Probe dieses Terpentins zu erhalten. Die Harzung scheint also aufgegeben.

Auch im Altai soll die gleiche Pflanze geharzt werden.

Der karpathische Terpentin wird als dem venetischen und Straßburger Terpentin ähnlich beschrieben, hell durchsichtig, nach Wacholderöl riechend.

Er soll aus zufälligen oder künstlich gemachten Verwundungen ausfließen.

Über seine Bestandteile ist nichts bekannt.

8. Terpentin und Harz der Aleppischen Kiefer (Pinus halepensis Mill.).

Die Aleppische Kiefer wird in einigen Distrikten Algiers (Ainlelon bei Orléansville und Ouled bei Boghara in der Provinz Algier) und in Griechenland geharzt. Sie liefert Terpentin, Terpentinöl, Kolophonium und Teer.

Herr Professor Dambergis in Athen teilt mir über die Harzung dieses Baumes, dessen Harz zur Herstellung des Resinatweines verwendet wird, Folgendes mit.

Pinus halepensis wird fast in allen Provinzen Griechenlands geharzt und zwar nach der österreichischen Methode (s. d. S. 580) d. h. durch Anlegen eines Grandel. Neuerdings wurde auch die französische Methode eingeführt. In Griechenland werden bei dieser Harzungsmethode unter der Wunde hölzerne Gefäße eingeschraubt, in denen sich das Harz sammelt.

Das rohe Harz wird auf Resinatwein, die Abfälle nach Entleerung der Weinfässer auf Terpentinöl und Kolophonium verarbeitet. In letzter Zeit vergrößerte sich die Produktion so, daß man auch dazu überging, den Rohterpentin direkt auf Terpentinöl und Kolophonium zu verarbeiten.

Keine andere Conifere wird in Griechenland geharzt. Wohl aber wird Pinus halepensis auch in einigen Provinzen der Türkei zur Harzgewinnung benutzt.

Über das griechische Harz und den Resinatwein berichtet A. H. Dambergis.[1])

„Durch die Beifügung von Harz, mit oder ohne Gips, zu dem Traubenmoste gewinnt man den so viel gebrauchten griechischen Resinatwein.

Obschon die dazu verwendete Quantität des Harzes nicht klein ist, 4—6 $^0/_0$, so ist doch die im Wein aufgelöste Menge verhältnismäßig klein und zwar nicht größer als $^1/_2$ bis $1^1/_2$ T. auf 10.000; aber dieses Minimum ist genügend, um dem Weine den Geschmack und das dem Resinatweine eigene Aroma zu geben. In den guten Sorten des Resinatweines vermischt sich der Geschmack des Harzes sehr vorteilhaft mit dem des Weines, so daß dieser angenehme und eigenartige

[1]) Der griechische Resinatwein, Östr. Chem. Zeit. 1903. S. 316.

Geschmack nicht nur den Griechen, sondern auch den in Griechenland wohnhaften Fremden zusagt, welche sich schnell daran gewöhnen und ihn anderen guten, nicht resinierten Weinen vorziehen.

Mit der Beihilfe des Herrn F. Comninos, Privatdocenten der Chemie, habe ich in meinem Laboratorium das griechische Harz und das daraus gewonnene Terpentinöl und den Resinatwein untersucht.

Das griechische Harz (= Resina Pini), welches zur Herstellung des Resinatweines verwendet wird, stammt von einem Baume, der Seekiefer (= Pinus halepensis), und hat folgende Bestandteile:

Kolophonium	78.57%
Terpentinöl	17.04%
Verlust bei 100° C	14.04%
Asche	0.14%
Säurezahl direkt	149
Esterzahl	6
Verseifungszahl, heiß	155

Das aus dem griechischen Harze erzeugte Terpentinöl hat folgende Beschaffenheit:

Spez. Gewicht = 0.8672 (15° C)
Polarisation = + 73.4 (Wild 200 mm)
Siedepunkt = 155°—157° C
Säurezahl = 0
Esterzahl = 0
Verseifungszahl = 0
Jodzahl = 357."

Der Gehalt des Balsams an Terpentinöl wird von anderer Seite auf 22—27 % angegeben.[1]) Der größte Teil desselben wird aber aus der harzhaltigen Weinhefe destilliert und der Rückstand dann auf Kolophonium verarbeitet.

Das Harz von Pinus halepensis habe ich mit Herrn Schulz untersucht.

Das Untersuchungsobjekt, das ich der Güte des Herrn Prof. Dambergis in Athen verdanke, löste sich bis auf ca. 5 % beigemengte Pflanzenreste (Rindenstücke, Nadeln usw.) leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Essigäther, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin. In Petroläther war es unvollständig löslich.

Die Konstanten betrugen (im Mittel) S.Z. dir. 125.9
S.Z. ind. 131.75
V.Z. K. 145.31.

An Ammonkarbonat gibt die Ätherlösung 4.8 % (des Rohharzes) ab. Die so erhaltene Harzsäure schmilzt, durch wiederholtes Aus-

[1]) Utz, Apoth.-Zeit.

schütteln mit Ammonkarbonat aus ätherischer Lösung gereinigt, bei 70—72$_0$. Sie ist mit Bleiacetat nicht fällbar.

Die Säure, die Halepopininsäure genannt wurde, gab folgende Konstanten (Mittel): S. Z. dir. = 171.25. S. Z. ind. = 178.91. V. Z. k = 203. V. Z. h = 216.72.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für	
(Mittel aus 3 Analysen)	$C_{14}H_{22}O_2$	$C_{21}H_{32}O_3$
C = 75.69	75.68	75.90 %
H = 9.45	9.91	9.64 %

$C_{21}H_{31}KO_3$ verlangt einen Gehalt von 10.54 % K. Gefunden durch Titration: 11.21 % K. Die Säure ist also einbasisch.

An Soda gingen 59 % (des Rohharzes). Die Rohsäure ließ sich mit Bleiacetat trennen in einen fällbaren und einen nicht fällbaren Anteil. Die mit Blei nicht fällbare Säure schmilzt bei 78—80°, ist amorph und außer in Petroläther in den üblichen Lösungsmitteln löslich. Sie wurde Halepopinitolsäure genannt.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für	
(Mittel aus 3 Analysen)	$C_{15}H_{24}O_2$	$C_{16}H_{26}O_2$
C = 76.16	76.27	76.80 %
H = 9.88	10.17	10.40 %

$C_{16}H_{25}KO_2$ verlangt einen Gehalt von 13.54 % K. Gefunden durch Titration: 13.52 % K.

Die mit Blei fällbare Säure ist kristallinisch — sie kristallisiert in Blättchen — löst sich in den üblichen Lösungsmitteln, wenig in Petroläther und schmilzt bei 148°. Sie wurde Halepopinolsäure genannt.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für		
(Mittel aus 3 Analysen)	$C_{16}H_{24}O_2$	$C_{16}H_{26}O_2$	$C_{17}H_{26}O_2$
C = 77.43	77.42	76.80	77.86 %
H = 9.84	9.68	10.40	9.92 %

$C_{17}H_{25}KO_2$ verlangt einen Gehalt von 13.00 % K. Gefunden durch Titration: 12.93 % K. $C_{17}H_{25}AgO_2$ verlangt 29.27 % Ag. Gefunden: 28.89 % Ag. Die Säure ist also einbasisch.

Eine kristallinische Säure gleicher Zusammensetzung wird auch erhalten, wenn man zunächst das Rohharz mit 70prozentigem, dann mit 80prozentigem Alkohol digeriert und endlich den Rest aus Methyl-Äthylalkohol umkristallisiert. Aus allen drei Anteilen kristallisiert die gleiche Säure.

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{16}H_{24}O_2$	$C_{16}H_{26}O_2$	$C_{17}H_{26}O_2$
C = 77.55	77.42	76.80	77.86 %
H = 10.11	9.68	10.40	9.92 %

$C_{17}H_{25}KO_2$ verlangt einen Gehalt von 13.00 K. Gefunden durch Titration: 13.54 % K. Wurde die Säure im Vacuum destilliert und das Übergehende umkristallisiert, so wurde ebenfalls eine Säure gleicher Zusammensetzung erhalten.

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{17}H_{26}O_2$
C = 78.05	77.86 %
H = 9.22	9.92 %

$C_{17}H_{25}KO_2$ verlangt einen Gehalt von 13.00 % K. Gefunden durch Titration: 13.9 % K. Das Mittel aus allen Analysen der kristallisierten Säure beträgt:

C = 77.68 H = 9.72 %

Wird der Äther aus der mit Ammonkarbonat und Soda erschöpften Lösung abgezogen und das ätherische Öl mit Wasserdampf übergetrieben, so erhält man 20 % eines Öles, dessen spezifisches Gewicht 0.897 beträgt und dessen Hauptmenge etwa bei 150—155° übergeht.

Das Resen, dessen Menge gering war, ließ sich in reiner Form nicht darstellen.

9. Das Harz von Pinus silvestris.

Das Harz der Kiefer oder Weißföhre, Pinus silvestris L. wird in Finland gewonnen. Nach Tischtschenko[1]) wird Pinus silvestris auch im Gouvernement Perm und Wolgoda (wohl Wologda) geharzt. Vèzes[2]) berichtet über die Harzung der Kiefer in den kaiserlichen Wäldern von Velsk (Gouvern. Archangelsk und Wologda) und Nischni-Nowgorod (Gouvern. Kostroma), wo neben Harz und Terpentinöl auch viel Teer aus der Kiefer gewonnen wird. Die Angabe Wiesners, daß Pinus silvestris auch in Deutschland und Galizien geharzt werde, scheint auf einem Irrtum zu beruhen. Ich konnte wenigstens in diesen Ländern nirgends eine systematische Harzung dieses Baumes ermitteln.

[1]) Einiges über d. Harz von Pinus silvestris und vergleichende Unters. über Tannen- und Canadabalsam. Journ. d. kais. russ. techn. Ges. 1900, 34, p. 75 (durch Chem. Zeit.)

[2]) L'industrie résinière en Russie. Rev. commerciale et colon. de Bordeaux 1902.

Man sammelt wohl nur gelegentlich das aus den Bäumen an Wundstellen ausgetretene Harz.

In Finland wird das Harz in der Weise gewonnen, daß die Kiefernstämme zunächst geschält werden, doch so, daß sie nicht ganz und gar von der Rinde entblößt werden, sondern daß man noch eine ungefähr 1 cm lange und 10 cm breite Rindenschicht stehen läßt. Man läßt die Stämme nun überwintern, während welcher Zeit sich das Harz an der Oberfläche ansammelt und erhärtet. Im Frühjahr werden dann, nachdem das Harz abgelesen wurde, die Bäume gefällt, in kleine Quer- und Längsstücke gespalten und in Muffeln, die man in die Erde gräbt unter möglichstem Luftabschluß oder doch nur geringer Luftzufuhr erhitzt, behufs Gewinnung von Teer.[1])

Eine rationellere Harzgewinnung, die den Baum mehrere Jahre zur Harzung tauglich hält, wird in der Weise durchgeführt, daß man 3—4 kleinere Einschnitte macht, das Harz alljährlich daraus entfernt und die Lachen alljährlich vergrößert.

Das Harz der Fichte ist schon mehrfach untersucht worden. Unverdorben fand darin Pinin- und Sylvinsänre. Die letztere halten Flückiger, Liebermann und Emmerling für Abietinsäure. Maly teilt diese Ansicht nicht. Er hält die Sylvinsäure für ein Zersetzungsprodukt.

Ducommun[2]) fand im selbstgesammelten Harze des Stammes der Kiefer Pimarsäure.

Die Analyse ergab:

C =	79.34	79.37	79.41 %
H =	9.66	9.64	9.59 %

Das Ammoniaksalz kristallisierte.

Im Harze der Wurzel derselben Pflanze fand er Abietinsäure vom Schmelzpunkt 165°, deren Ammonsalz gelatinös war.

Die Analyse ergab:

C =	79.26	79.34	79.36 %
H =	9.62	9.64	9.65 %

Tischtschenko fand im Kiefernharz 18.68—19.68 % Öl und 80.25 bis 80.57 % Harz.

Ob der russische Terpentin, den W. Schkatelow untersuchte,[3]) wirklich von Pinus silvestris stammte, ist zweifelhaft. Autor erhielt daraus eine krist. Säure vom Schmelzpunkt 143°, die der Formel $C_{40}H_{58}O_5$ entsprach und durch Salzsäure in ein Isomeres übergeführt wurde (vgl. unter Russisches Weißes Pech).

---

[1]) Diese Auskunft verdanke ich Herrn Dr. Keto in Helsingfors.

[2]) Thèse Bern 1885.

[3]) Journ. d. russ. chem. Ges. I (1888), S. 477. Ber. d. chem. Ges. 1888 Ref. S. 615.

Ich habe das mir gütigst von Herrn Dr. Keto in Helsingfors gesandte Material, das bestimmt von Pinus silvestris stammte, in Gemeinschaft mit Herrn B. Niederstadt[1]) untersucht.

Das Harz enthielt 25 % Pflanzenreste, besonders Holzstückchen. Es war in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Wasser löslich.

Konstanten: Säurezahl direkt	156.8—165.2		
„ indirekt	156.8—162.4		
Verseifungszahl kalt	1 Tag	156.8	
„ „	2 Tage	156.8	
„ „	3 „	159.6	
„ heiß nach	1 Stunde	159.6	
„ „ „	2 Stunden	162.4	
„ „ „	3 „	162.4	

Das Harz gibt also keine Verseifungszahlen.

Jodzahl: 65.66. (Mittel aus 3 Analysen.)

Die trockene Destillation lieferte neben Harzölen etwas Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 184°.

Heißes Wasser extrahierte auch hier einen Bitterstoff, der die charakteristischen Reaktionen mit Eisen- und Bleisalzen, sowie mit Gerbsäure gab.

An 1 % Ammonkarbonat tritt nur eine geringe Menge eines bräunlichen Farbstoffes, keine Harzsäure.

Die Gesamtmenge der Harzsäure geht an 1 % Sodalösung, im ganzen 60—62 % des Harzes. Doch läßt sich das Säuregemisch nur langsam ausschütteln. Es waren 112 Ausschüttelungen erforderlich.

Löst man das wieder abgeschiedene Säuregemisch in Methyl-Äthylalkohol, so kristallisiert nach einiger Zeit eine Harzsäure in zu Konglomeraten vereinigten Blättchen aus, deren Schmelzpunkt aber erst nach zwölfmaligem Umkristallisieren scharf wird. Es liegt dann bei 138° und bleibt scharf bei weiterem Umkristallisieren. Diese Säure, die Silveolsäure benannt wurde und die nur in geringer Menge (1.5 %) im Harze sich findet, löst sich in allen Lösungsmitteln, auch in Petroläther, ist nicht durch Bleiacetat fällbar und dreht die Polarisationsebene nicht.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_2$
C = 76.17	76.36 %
H = 9.28	9.09 %

[1]) Tschirch und Niederstadt, Über das Harz von Pinus silvestris, Arch. d. Ph. 1901, 167.

Ihr Molekulargewicht wurde (Mittel aus 5 Analysen) zu 212 gefunden. $C_{14}H_{20}O_2$ verlangt 220.

Säurezahl direkt 252.0
„ indirekt 249.2
Verseifungszahl kalt nach 24 Stunden 252.0
„ heiß „ 1 Stunde 253.4

Silveolsäure ist eine einbasische Säure.

Das Kalisalz kristallisierte in Nadeln und lieferte: 15.042 % K. $C_{14}H_{19}KO_2$ erfordert: 15.116 K. Die Titration stimmte hiermit überein.

Auch das Baryumsalz kristallisiert. Es lieferte 22.98 % Ba. $(C_{14}H_{19}O_2)_2$ Ba. erfordert: 23.83 %. Aldehyd- oder Ketongruppen enthält die Säure nicht.

Mangelnde Verseifungszahl, Schmelzpunkt und Analyse zeigen, daß die Silveolsäure mit der Abietinsäure nicht identisch sein kann.

Dagegen mag an dieser Stelle bemerkt werden, daß Vesterberg[1]) neuerdings aus dem Stammharze von Pinus silvestris Dextropimarsäure darstellen und identifizieren konnte.

Die Hauptmenge der Harzsäure (58—60 %) ist jedoch amorph. Sie läßt sich mittelst Bleiacetat in zwei Säuren zerlegen, die beide in allen Harzlösungsmitteln löslich sind. Die durch Blei fällbare wurde α-Silvinolsäure, die durch Blei nicht fällbare β-Silvinolsäure genannt.

α-Silvinolsäure, Schmelzpunkt 90°, sintert bei 85°.

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{26}O_2$
C = 75.82	75.63 %
H = 10.97	10.92 %

Säurezahl direkt 224.0—229.6
„ indirekt 229.6—232.4
Verseifungszahl kalt 232.4—233.8
„ heiß 233.8—235.2

Die Säure ist einbasisch.

Zur Neutralisation wurden 16.18 % K. gebraucht. $C_{15}H_{26}O_2$ verlangt zur Bildung des Monokaliumsalzes $C_{15}H_{25}KO_2$: 16.39 % K.

β-Silvinolsäure, Schmelzpunkt 95°, sintert bei 89°.

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{14}H_{24}O_2$
C = 75.01	75.00 %
H = 10.90	10.71 %

[1]) Zur Kenntnis der Coniferenharzsäuren. Ber. d. chem. Ges. 1905, S. 4131.

Säurezahl direkt 240.8—243.6
„ indirekt 243.6—247.8
Verseifungszahl kalt 247.8—250.6
„ heiß 249.2—250.6

Die Säure ist einbasisch. Zur Neutralisation wurden 17.16 % K. gebraucht. $C_{14}H_{24}O_2$ verlangt zur Bildung des Monokaliumsalzes $C_{14}H_{23}KO_2$: 17.41 % K.

Keine der beiden Säuren gibt also eine Verseifungszahl. Die α-Silvinolsäure ist ein Homologes der β-Silvinolsäure.

Das nach dem Abdestillieren des ätherischen Öles zurückbleibende Silvoresen ließ sich nicht in analysenreiner Form darstellen. Es schmilzt schon bei 58—60°. Löst sich in allen Lösungsmitteln, auch in Petroläther und in warmer Chloralhydratlösung (80 %). Seine Menge beträgt 20—21 %.

Das ätherische Öl geht zwischen 155 und 163° über, spezifisches Gewicht = 0.840. Seine Menge beträgt 15 % des Kiefernharzes.

10. Das Harz von Pinus Strobus L.

Das Harz der Weymouthkiefer hat Ducommun bei Bern gesammelt und untersucht.[1] Er fand darin Abietinsäure vom Schmelspunkt 165°.

Die Analyse ergab:

C =	79.28	79.47	79.15 %
H =	9.72	9.56	9,58 %

Das Ammoniaksalz war gelatinös.

11. Aceite de abeto.

Unter vorstehendem Namen ist der angenehm nach Zitronen riechende, scharf bitter schmeckende Terpentin von Pinus religiosa H.B.K. aus Mexico bekannt. Er soll Abietinsäure und Bernsteinsäure (?) enthalten.[2] Er wird oft substituiert durch Ocote Terpentin, den Harzbalsam von Pinus Teocote Schlechtd.[3]

[1]) Étude sur les acides cristallisables des Abietinées. Thèse Bern 1885.
[2]) Mat. med. of new mexican pharmacopoeia. Am. journ. of pharm. 1885, p. 233.
[3]) Ebenda.

12. Das Harz von Pinus longifolia Roxb.

Diese Conifere, die Long-leaved pine oder three-leaved pine, ist im Himalaya, von Bootan bis Afghanistan heimisch.[1]) Sie liefert durch Einschnitte in den Stamm einen Terpentin, der 75% Harz und 10% Äther. Öl enthält in den Heimatlanden des Baumes sehr geschätzt ist und von allen Harzbalsamen dort am meisten verwendet wird (Stewart). Er wird an Ort und Stelle destilliert. Besonders das Harz findet Verwendung, dann der aus dem zerkleinerten Holze bereitete Teer.

Die Eingeborenen gewinnen den Balsam (nach Fernandez) in folgender Weise. Im Februar bis Juni, der Zapfperiode, wird etwa drei englische Fuß von der Basis des Baumes ein breiter Einschnitt gemacht und an der Basis desselben ein Grandel angelegt. In dieses fließt das Harz. Es wird alle 4—8 Tage entleert. Der Einschnitt wird dann verlängert und das Grandel vertieft. Derselbe Einschnitt wird 2—3 Jahre benutzt. Jeder Baum liefert etwa 10—12 Pfund (Brandis, Thompson), nach anderen 4—6 Pfund während 8—10 Jahren.

Am meisten fließt im Anfang aus. Auch mit europäischen (speziell französischen) Methoden sind Versuche in Indien gemacht worden.

Den Balsam (im Hind. Gandah-birozah) von Pinus longifolia aus dem Himalaya untersuchte Frank Rabak.[2]) Er fand (neben l-Pinen und r-Limonen) eine bei 138—140° schmelzende kristallisierende Harzsäure, deren SZ 142, EZ 13, VZ 155 war.

Auch Fernandez, Dymock und Lyon[3]) machen einige Angaben über den Balsam.

13. Assam- und Birma-Terpentin.

Der Assamterpentin wird in den Khasiabergen von Pinus Khasiana Griff. (P. Khasya Royle) gesammelt. Der Khasia-Terpentin ist der wertvollste Terpentin Indiens. Man macht Einschnitte in den untern Teil des Stammes, 30 cm über dem Boden und erwärmt mit einer über meterlangen Flamme die Partie über dem Einschnitt. Dieser Terpentin ist noch nicht untersucht worden, ebensowenig wie das Assamharz.

---

[1]) Näheres in Watts Dictionary of economic products 1892, VI. 1, p. 242

[2]) Pharm. Review 23 (1905) 229.

[3]) Reprod. in Watts Dictionary.

Der birmanische Terpentin und das birmanische Harz werden in Birma von Pinus Merkusii Jungh. (und auch von Pinus Massoniana Sieb. et Zucc.) gesammelt.[1]) Der Baum wird angeschnitten. Ein Baum von 1.80 m Umfang gibt schon beim ersten Anzapfen 12 Pfund Balsam. In Sumatra heißt das Harz dieses Baumes Tusam.

Assam- und Birma-Terpentin sind noch nicht näher untersucht worden.

Der Terpentin von Pinus Khasiana bildet eine graue dicke Masse, der von P. Merkusii ist flüssiger. Der erstere enthielt 13 %, der zweite 19 % ätherisches Öl. Das Khasiana-Öl drehte + 36° 28. Das Merkusii-Öl + 31° 45. Der Geruch ist angenehm (Armstrong).[1])

14. Japanischer Terpentin
(von Pinus Thunbergii).

Die japanische Fichte Pinus Thunbergii wird in nicht sehr beträchtlichem Umfang in Japan geharzt. Der meiste Terpentin wird vom Auslande bezogen. Die Harzung ist ziemlich primitiv, der französischen Methode ähnlich. Man erhält nach Angaben, die ich Herrn Forstrat Shirasawa in Tokio verdanke, von 1000 Stämmen Pinus densiflora, die besonders viel geharzt wird und 500 Stämmen Pinus Thunbergii pro Jahr in den 6 Monaten Mai bis November fast 600 Kilogramm Harz, wenn die Bäume etwa 40 Jahre alt sind.

Untersucht wurde das Harzprodukt bisher nicht. Es ist von mir in Gemeinschaft mit Herrn Burchhardt untersucht worden. Es ist von Honigkonsistenz, durch und durch kristallinisch. Es löst sich in Methyl- und Äthylalkohol, Amylalkohol, Äther, Petroläther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Terpentinöl klar, in Toluol und Essigäther trübe.

Konstanten:	S. Z. dir.			149.52—150.08
	S. Z. indir.			152.32
	V. Z. kalt nach	2	Stunden	235.2
	„ „ „	6	„	229.6
	„ „ „	8	„	235.2
	„ „ „	24	„	235.2
	„ heiß „	1	Stunde	238.05
	„ „ „	2	Stunden	241.92
	„ „ „	4	„	238.56

[1]) Über die asiatischen Terpentine ist besonders zu vergleichen: Cook Gums, resins and gum-resins in the India Museum, London.

[1]) Rep. on two Burmese turpentines. Imp. instit. Journ. 1896, No 17.

Digeriert man den Terpentin mit verdünntem Alkohol und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 125°.

Die Analyse derselben ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen) C = 73.89 H = 9.27.

An Ammonkarbonat gab der Terpentin (in 50 Ausschüttelungen) 14.1 % ab. Die Harzsäure ist amorph, schmilzt bei 155°, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wenig in Petroläther, und liefert mit Bleiacetat gereinigt — sie bildet kein fällbares Bleisalz — folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_2$
C = 76.02	75.68 %
H = 10.14	9.91 %

Konstanten: S. Z. dir. 210
S. Z. indir. 224
V. Z. kalt nach 6 Stunden 252
„ „ „ 24 „ 275
„ heiß 275

Kalisalz ($C_{14}H_{21}KO_2$). Gefunden durch Titration: 12.8 % K. Berechnet 15 % K. Die Säure wurde Japopininsäure genannt.

An Sodalösung gibt der Terpentin 65 % ab. Das Säuregemisch wurde mittelst Bleiacetat getrennt. Die Japopinolsäure, Schmelzpunkt 153°, fällt aus, die Japopinitolsäure, Schmelzpunkt 75—80°, nicht.

Die Japopinolsäure kristallisiert, löst sich in den üblichen Lösungsmitteln, wenig in Petroläther und ergibt:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{17}H_{26}O_2$
C = 77.73	77.86 %
H = 10.13	9.92 %

Konstanten: S. Z. dir. 168
S. Z. indir. 168
V. Z. kalt nach 24 Stunden 210.0
V. Z. heiß „ 2 „ 190.4

Kalisalz: $C_{17}H_{25}KO_2$. Gefunden durch Titration 10.5 % K. Berechnet 13 % K.

Die Japopinitolsäure kristallisiert nicht, löst sich nicht in Petroläther und ergibt:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_2$
C = 76.27	76.36 %
H = 9.12	9.09 %

Kalisalz: $C_{14}H_{19}KO_2$. Gefunden durch Titration 13.54 % K. Berechnet 15.12 % K.

Konstanten: S. Z. direkt 224
S. Z. indirekt 280
V. Z. kalt nach 24 Stunden 296.8
V. Z. heiß „ 2 „ 291.2

Der Terpentin enthält 10 % ätherisches Öl, von dem die Hälfte zwischen 162 und 175 ° übergeht.

Das Resen, dessen Menge 2 % beträgt, konnte in analysenreiner Form nicht erhalten werden.

15. Fichtenharz
(von Picea vulgaris Link).

Das Fichtenharz wird oder wurde in Deutschland (Schwarzwald, Voigtland, Thüringen), im bernischen Jura und in Siebenbürgen gesammelt, wo die Fichte oder Rottanne, Picea vulgaris Link (P. excelsa L.), große Waldbestände bildet.

Das Harz von Picea vulgaris wurde zuerst von Baup untersucht.[1]) Er fand darin eine Harzsäure, welche er „Acide abiétique" nannte. Maly zog bei seinen Untersuchungen über das Kolophonium auch das Harz der Rottanne heran. Er stellte eine krist. Säure daraus dar, sowie deren Silbersalz, welches alle Eigenschaften des abietinsauren Silbers hatte.

Die einzigen, die Juraterpentin resp. Fichtenharz eingehender untersuchten, waren Flückiger[2]) und Ducommun. Flückiger sagt, das Fichtenharz sei ein Gemenge von kristallisierbarer „gewöhnlich aber noch in amorphem Zustande verharrender" Harzsäure mit Terpentinöl und Wasser. Die aus Alkohol gewonnenen Kristalle verlieren beim Aufbewahren ihre Form. Mit Ammon, Kali und Natron bildet die Säure krist. Salze. Ducommun konnte nach den Methoden von Unverdorben, Trommsdorff, Maly und Flückiger keine Kristalle erhalten. Nach der Methode von Schweitzer[3]) — Stehenlassen einer Lösung des Harzes in gleichen Teilen Alkohol und Eisessig — erhielt er aus 2 Kilo Harz 5 g reine Säure, die er als „Abietinsäure" bezeichnet. Er gibt der bei 165 ° schmelzenden Säure die Formel $C_{40}H_{56}O_4$. [C = 79.35 H = 9.60.] Das Ammonsalz war gelatineartig. Entgegen Flückigers Angaben bemerkt er, daß die Salze nicht kristallisieren.

P. Klason und J. Köhler[4]) entfernten aus dem Harze der Fichte das ätherische Öl und die in Petroläther löslichen Anteile und destillierten den Rück-

[1]) Ann. chim. phys. 31 (1826) 108.
[2]) Pharmak. d. Pflanzenr. 2. Aufl. 73.
[3]) Pogg. Ann. 17 (1829) 487 und 21 (1831) 172.
[4]) Schwed. Teknisk Tidsskrift 1905. 33.61. Durch Chem. Zeit. 1905, Rep. No. 12.

stand. Der bei 250—300° destillierende Anteil erstarrte kristallinisch. Aus seiner alkoholischen Lösung kristallisierte zunächst eine bei 198—199° schmelzende, rechtsdrehende Harzsäure, die die Autoren α-Kolophonsäure nannten. Aus der Mutterlauge erhielten sie eine zweite, bei 167° schmelzende Säure, die aus Eisessig in farblosen Nadeln kristallisierte und die sie β-Kolophonsäure nannten. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Beide Säuren bilden schöne Salze mit Ammonium und Baryum.

Es handelt sich hier offenbar um zwei Pimarsäuren. Vesterberg[1]) fand im Fichtenharz Abietinsäure, ebenso Ducommun.

Ducommun[2]) fand im Harze der Fichte 5% Abietinsäure von Schmelzpunkt 165°, deren Ammoniaksalz gelatinös war.

Die Analyse ergab:

C =	79.45	79.60	79.02%
H =	9.68	9.60	9.52%

†) Juraterpentin.

Der Juraterpentin wird in beschränktem Maße im schweizerischen Jura, hauptsächlich in Soulce und Tramelan im Delsberger Tal von der Rottanne (Fichte), Picea vulgaris Link, gewonnen.[3])

Ducommun berichtete 1885 über die Gewinnung des Juraterpentins:

„Das Harz der Fichte wird noch in Tramelan, in Roche und in Soulce gewonnen und zwar ausschließlich in den Gemeindewäldern, wo die Extraktion desselben gestattet ist, während sie in den Staatswaldungen verboten ist.

Nachdem man eine gewisse Anzahl Bäume gepachtet hat, die über eine große Ausdehnung zerstreut sind, machen die Harzer quer durch die Rinde dieser Bäume wenigstens 4 Einschnitte mit einer Art Hacke, die wir weiter unten beschreiben werden. Diese Einschnitte gehen bis zum Holz und beginnen in einer Höhe von einem halben Meter über dem Erdboden.

Im folgenden Jahre hat sich die Rinde durch das Wachstum des Baumes geteilt und das Harz, das nie anders als halbflüssig ist, ist ausgeflossen, und hat sich zwischen Rinde und Holz angesammelt. Alle Jahre breitet sich der Einschnitt aus und erreicht schließlich eine Breite von 25 oder mehr Zentimeter und eine Länge bis zu 1½ m mit einer Tiefe, die beinahe der Breite gleicht.

1) Ber. d. chem. Ges. 1905, S. 4132.

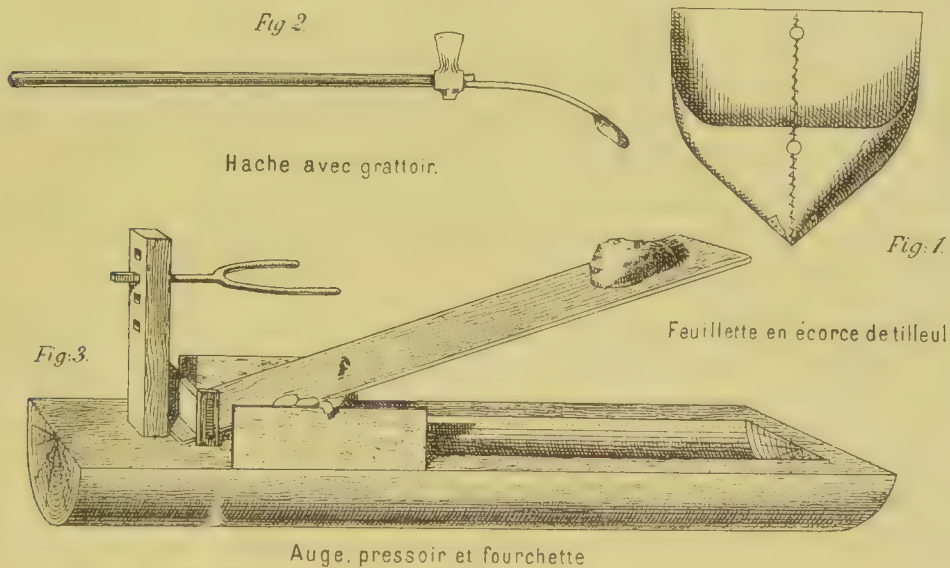
2) Thèse, Berne 1885.

3) Flückiger, Schweiz. Wochenschr. 1875, 371; Ducommun, Thèse, Berne 1885.

Die vier Vertiefungen eines Baumes können durchschnittlich ein Pfund rohes Harz liefern; das macht ungefähr 250 g reines Harz für jeden Baum.

Nach Informationen, die an Ort und Stelle gesammelt wurden, kann ein Baum diese Ausnutzung hundert Jahre aushalten. Wenn er dieses Alter erreicht hat, fangen die Spechte an, in ihm ihre Löcher zu machen, was ein Zeichen der Kraftlosigkeit des Baumes ist und dafür, daß man ihn fällen muß.

Um mit der Extraktion des Harzes fortzufahren, versehen sich die Arbeiter mit einer besonderen Axt, einem Behälter und einem



Figur 44.
Die im Schweizerischen Jura bei der Harzung benutzten Instrumente.
Ducommun del.

engen 2—3 m langen Sack. Die Axt (Fig. 44,$_2$), den ungarischen, kleinen Äxten ähnlich, wird von einer starken Eisenstange überragt, an deren Ende sich eine Art Kratzeisen befindet, das am Rande geschärft ist. Der Behälter (Fig 44,$_1$) besteht aus zwei Streifen Lindenrinde, die in Form eines Hornes zusammengenäht sind; man befestigt ihn über dem Einschnitt. Der Zwischenraum zwischen dem Baum und dem Rezipienten ist mit altem Filz verstopft, und der Arbeiter läßt in den Behälter das mit seinem Kratzeisen losgelöste Harz fallen.

Nach und nach füllt sich der Leinwandsack. Wenn er ungefähr 30 Kilo wiegt, so legen ihn die Arbeiter zur Hälfte zusammen und tragen ihn auf ihrem Kopfe vom Berge herunter bis zu dem Ort im Tale, wo man das Sieden des Harzes vornimmt.

Diese Arbeit macht man in der Nähe eines Baches in offenen Hütten, die allen Winden zugänglich sind. Das Harz wird mit Wasser in einen großen Kessel getan, ähnlich denjenigen, die man bei der Käsefabrikation braucht. Wir konnten denselben primitiven Apparat zum Kolieren des geschmolzenen Harzes beobachten, wie ihn Flückiger[1]) vor 10 Jahren angetroffen hat. Das Verfahren ist in diesem Handwerk traditionell.

Das geschmolzene Harz wird in einen Sack von grober Leinwand geworfen, der durch eine Art Gabel über einem Behälter gehalten wird (Fig. $44,_3$) und der zuerst im Innern seiner Oberseite mit terre glaise abgerieben wird, damit der Sack nicht an der Gabel anhängt.

Man läßt das Harz ausfließen, dann preßt man den Sack vermittelst eines hölzernen Hebels, auf dessen Ende ein schwerer Stein gelegt wird (Fig. $44,_3$). Das Harz fällt in einen langen Behälter hinunter, der nichts anderes ist, als ein ausgehöhlter Baumstamm, zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllt. Es setzt sich auf dem Boden ab, während das Wasser nach oben geht, indem es dabei etwas Harz und äther. Öl mit fortnimmt.

Wenn der Trog gefüllt ist, so kneten die Arbeiter das Harz, um es von dem Mergel zu befreien und vielleicht auch um etwas Wasser hineinzubringen, damit das Gewicht größer wird.

Wasserdichte Tonnen nehmen dieses schön gelbliche Harz auf und werden an Ort und Stelle an die Kaufleute, die von Vendelincourt zur elsässischen Grenze kommen, verkauft.“

Ob wirklich wie Hanbury angibt,[2]) auch in Finland Rottannenharz produziert wird, erscheint mir zweifelhaft. Nach meinen Erkundigungen wird daselbst nur Pinus silvestris geharzt.

Der Harz der Rottanne ist kein eigentlicher Terpentin, sondern gehört zur Klasse der Galipots.

Ich habe das Fichtenharz aus dem Jura mit Herrn Brüning[3]) untersucht.

Das Untersuchungsmaterial war Juraterpentin aus Soulce, den wir den Herren Apotheker Feune in Delemont und Gigon in Pruntrut verdanken. Zum Vergleich wurde noch Jura(Soulce-)Terpentin der pharmakognostischen Sammlung in Bern herangezogen, der daselbst schon 15 Jahre lag.

---

[1]) Schw. Wochenschr. f. Pharm. 1875, S. 371.

[2]) Science papers 1876, 46.

[3]) Tschirch und Brüning, Über den Harzbalsam von Picea vulgaris Link (Juraterpentin). Arch. d. Ph. 1900, 616.

Das direkt vom Baume gekratzte Rohmaterial stellte ein unsauberes, schmieriges Gemenge von Harz, Nadeln, Rinden und Holzstücken dar, das nicht unangenehm roch und $^1/_3$ seines Gewichtes Unreinlichkeiten enthielt. Nur wenige Stücke zeigten noch die für Fichtenharz charakteristische rosenrote Farbe. Das gereinigte Material war hellgelb. Das alte Material war ziemlich fest geworden, doch war es noch knetbar geblieben.

In den üblichen Harzlösungsmitteln war das Fichtenharz löslich, doch in Petroläther nur zum Teil. Methoxyl enthielt es nicht.

	Delemontharz	Pruntrutharz	
Säurezahl dir.	126.77—127.37	114.80—115.69	Es bestehen also keine wesentlichen Differenzen zwischen Säure- und Verseifungszahl.
„ indir.	127.14—127.82	115.44—116.50	
Verseifungszahl kalt	129.36 – 129.89	117.51—118.94	
„ heiß	129.19—131.68	116.78—118.66	

Die trockene Destillation lieferte neben Ameisensäure und Essigsäure Bernsteinsäure (Schmelzpunkt 184°).

Wasser zog einen Bitterstoff aus. Glykose war nicht nachweisbar.

Die an Ammonkarbonat übertretende Säure betrug 2—3% des gereinigten Harzes. 12 Ausschüttelungen genügten bei Verarbeitung von 500,0. Die Säure war amorph und weder durch KOH noch durch Bleiacetat zu trennen. Die Lösung reagierte schwach sauer und war optiv inaktiv. Schmelzpunkt 130—132°. Die Säure wurde Picea-Pimarinsäure genannt.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_2$
C = 75.13	75.00%
H = 9.38	9.62%

Säurezahl 261.91
Verseifungszahl 260.28—262.13

Die Titration ergab, daß die Säure einbasisch ist. Salzbildungszahl: Gefunden: 18.24% K. Berechnet: 18.74% K.

Die mit Soda ausgeschüttelte Säure betrug ca. 50% des gereinigten Harzes. Es waren 25 Ausschüttelungen nötig um 500 g zu erschöpfen.

Die Rohsäure wurde in Methylalkohol zur Kristallisation gestellt. Es schieden sich allmählich derbe, blumenkohlartige Kristallmassen ab, die durch vielfaches Umkristallisieren schließlich analysenrein erhalten wurden. Die Kristallform war die der Pimarsäure.

Eine Zerlegung in Vesterbergs 3 Säuren gelang nicht. Schmelzpunkt 144—145°, optisch inaktiv. Methoxyl war nicht nachzuweisen. Die Säure wurde Picea-Pimarsäure genannt. Ich halte sie für identisch mit der Pimarsäure aus Bordeaux-Terpentin.

Die Analyse ergab:

Gefunden			Berechnet für
aus Delémontharz	aus Pruntrutharz (Mittel aus 3 Analysen)	aus altem Harz	$C_{20}H_{30}O_2$
C = 79.46	79.42	79.50	79.47 %
H = 9.95	9.96	9.95	9.94 %

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab als Mittel aus 5 Analysen 305, $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt 302.

Säurezahl 192.02
Verseifungszahl 191.01—192.49

Die Picea-Pimarsäure bildet leicht neutrale Salze. Das Kaliumsalz wurde in äußerst feinen biegsamen Nadeln durch Sättigung der Säurelösung mittelst Kalilauge erhalten. Es enthielt 11.38 % K. Berechnet für $C_{20}H_{29}KO_2$ = 11.47 % K.

Das Calciumsalz, durch Fällen der Kalisalzlösung mit Chlorcalcium erhalten, lieferte 6.28 % Ca. Berechnet für $(C_{20}H_{29}O_2)_2$ Ca = 6.23 % Ca.

Das Bleisalz, durch Fällen der Säurelösung mit alkoholischem Bleiacetat in feinen Nädelchen erhalten, lieferte 25.46 % Pb. Berechnet für $(C_{20}H_{29}O_2)_2$ Pb = 25.59 % Pb.

Das Silbersalz, durch Fällen der Säurelösung mit alkoholischem Silbernitrat erhalten, lieferte 26.46 % Ag. Berechnet für $C_{20}H_{29}AgO_2$ = 26.40 % Ag.

Auch die Titration ergab, daß die Säure einbasisch ist. Salzbildungszahl: 13.35. Berechnet 12.91 % K.

Die Picea-Pimarsäure ist zu 2 % im Fichtenharze enthalten.

Die „Abietinsäure", die Baup, Maly und Ducommun im Fichtenharze fanden, war wohl Pimarsäure. Übrigens stimmen Ducommuns Zahlen auch besser auf diese. Vielleicht wird aber auch die Pimarsäure von Abietinsäure begleitet.

Die Hauptmenge des an Soda übertretenden Säuregemisches ist amorph. Als sich auch nach Monaten keine Kristalle mehr abschieden, wurde das Säuregemisch mittelst Bleiacetat getrennt. Gefällt wurde das Bleisalz der α-Pimarolsäure, in Lösung blieb das Bleisalz der β-Pimarolsäure, beide waren optisch inaktiv.

α-Picea-Pimarolsäure	β-Picea-Pimarolsäure
Sintert bei 90°	Sintert bei 88°
Schmelzpunkt 95°	Schmelzpunkt 94°

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{25}H_{44}O_2$	Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)
C = 79.79	79.79	79.55 %
H = 11.65	11.70	11.69 %

Säurezahl = 165.62 . . . . 165.08
Verseifungszahl = 164.83—165.53 . . . . 164.69—165.31

Die Titrierung ergibt, daß beide Säuren einbasisch sind. Sie sind isomer.

Das Fichtenharz enthält (wie der Kanadabalsam) ein in Alkohol unlösliches Resen. Dies Juroresen, das wie alle Resene in Kali völlig unlöslich ist, läßt sich daher leicht durch Fällen reinigen. Es löst sich in Äther, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Schwefelkohlenstoff, ist wenig löslich in Petroläther und unlöslich in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton und Eisessig. Schmelzpunkt 169—170°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{21}H_{36}O$
C = 82.75	82.89 %
H = 11.87	11.84 %

Es zeigt viel Ähnlichkeit mit dem Canadoresen, enthält aber 4 H weniger.

Das Öl läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf leicht abtrennen. Es war zu 32—33 % vorhanden. Das 15 Jahr alte Material enthält aber nur 3.5 % (s. oben).

††) Siebenbürgisches Resina pini.

In welcher Weise in Siebenbürgen die Fichte geharzt wird, konnten wir nicht ermitteln. Von einer österreichischen Harz-Raffinerie wurde mir berichtet, daß vor einiger Zeit rohes Fichtenharz aus Galizien und Siebenbürgen waggonweise nach Wien geliefert, daß jetzt aber das Sammeln von Harz von den Waldbesitzern verboten wurde. Mit dem karpathischen Terpentin von Pinus Cembra, der Zirbelkiefer, hat dies siebenbürgische Harz nichts zu tun, obwohl es offenbar auch in den oder in der Nähe der Karpathen gesammelt wird.

Daß das uns vorliegende Harz von Picea vulgaris Lk. (Pinus Abies L., Picea excelsa L.) stammt, ergab sich aus der mikroskopischen Untersuchung der in reichlicher Menge (20 %) beigemengten Pflanzenreste. Die beigemengten Nadeln stimmten vollständig, sowohl morphologisch wie anatomisch mit den Nadeln der Fichte überein. Auch

die ausgelesenen Rindenstücke zeigten den Bau der Rinde der Fichte, wenn gleichaltrige Rinden verglichen wurden. Der einzige Unterschied bestand darin, daß die Sclereïden hier noch mehr den Charakter von Astroclereïden besaßen als dies bei der Fichte der Fall ist. Daraus kann man vielleicht schließen, daß das Harz von einer Varietät der an Varietäten bekanntlich reichen Picea vulgaris stammt.

Das Rohmaterial stammte von der Firma Eisner und Tritsch in Kronstadt (Siebenbürgen). Es stellte ein unsauberes Gemenge von Harz, Rindenstücken, Holz und Nadeln dar. Der Geruch war sehr angenehm, etwas an Vanillin erinnernd. Ich habe das Harz mit Herrn M. Koch untersucht.[1])

Das durch Lösen in Äther von den Beimengungen befreite Harz zeigte folgende Konstanten:

Säurezahl direkt	114.8
„ indirekt	123.2
Verseifungszahl kalt	126.6—128.8
„ heiß	128.8
Jodzahl (Mittel)	54.36

Bei der trockenen Destillation entsteht (neben Essigsäure und Ameisensäure) Bernsteinsäure.

Die Extraktion mit heißem Wasser lieferte einen Bitterstoff.

An 1% Ammonkarbonatlösung treten 3% einer Säure, die in den üblichen Harzlösungsmitteln löslich, in Petroläther unlöslich ist. Sie schmilzt bei 130—135° und ist optisch inaktiv. Sie wurde Picipimarinsäure genannt.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_2$
C = 73.50	73.47%
H = 10.25	10.20%

Säurezahl direkt	285.6—288.4	Es besteht also keine Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl.
„ indirekt	285.6—288.4	
Verseifungszahl kalt	288.4—291.2	
„ heiß	285.6—288.4	
Jodzahl	64.38	

Die Säure ist einbasisch. Salzbildungszahl: gefunden: 19.96% K, berechnet: 19.90%.

In 1% Sodalösung treten 50% des Harzes über. Aus dem Säuregemisch kristallisiert (bei Anwendung von Methyl-Äthylalkohol)

[1]) Tschirch und Koch, Über die siebenbürgische Resina Pini (von Picea vulg.), Arch. d. Ph. 1902. S. 272.

in der Kristallform der Pimarsäure eine Säure aus, welche Picea-Pimarsäure genannt wurde. Nach wiederholtem Umkristallisieren schmolz die Säure bei 145°. Sie löst sich in den üblichen Harzlösungsmitteln, auch in Petroläther, dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nicht und enthält kein Methoxyl.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$
C = 79.48	79.47%
H = 9.90	9.94%

Molekulargewicht: Gefunden (Mittel aus 5 Analysen) = 296. Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$ = 302.

Säurezahl direkt	187.04	Es besteht also keine Differenz zwischen der Säure u. der Verseifungszahl.
„ indirekt	187.6	
Verseifungszahl kalt	187.6	
„ heiß	187.6	
Jodzahl	35.43	

1 g Säure brauchte 6.7 cm^3 $\frac{n}{2}$ KOH zur Sättigung. Salzbildungszahl: gefunden: 13.03% K, berechnet: 12.82% K. Die Säure ist also einbasisch.

1 g Säure braucht 27.9 cm^3 $\frac{n}{10}$ J.

Das Kaliumsalz bildet kleine spitze Nadeln. Es enthielt 11.41% K. (berechnet für $C_{20}H_{29}KO_2$ = 11.47% K).

Das Silbersalz enthielt 26.72% Ag (berechnet für $C_{20}H_{29}AgO_2$ = 26.40% Ag).

Das Bleisalz bildet feine Nädelchen. Es enthielt 25.21% Pb (berechnet für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ = 25.59% Pb).

Das Kalksalz enthielt 6.31% Ca (berechnet für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$ = 6.23% Ca).

Die Hauptmenge der an Natronkarbonat gehenden Säure ist aber amorph. Diese amorphe Säure läßt sich durch Bleiacetat trennen. Die mit Blei ausfallende Säure wurde α-Picipimarolsäure, die nicht ausfallende β-Picipimarolsäure genannt.

α-Picipimarolsäure Schmelzpunkt 95—96°		β-Picipimarolsäure 93—94°
Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{28}O_2$	Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)
C = 78.47	78.26%	78.49
H = 10.46	10.15%	10.34

S. Z. direkt 198.8—201.6	Es besteht keine Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl		204.4—207.2
S. Z. indirekt 201.6—204.4			204.4—207.2
V. Z. kalt 201.6—207.2			201.6—204.4
V. Z. heiß 198.8—201.6			207.2
Gefunden	Salzbildungszahl berechnet		
14.04	14.13% K		14.22
Jodzahl 45.97			46.35
Einbasische Säure			Einbasische Säure

Die beiden Säuren sind isomer.

Das durch Destillation vom ätherischen Öl getrennte Picoresen ist resistent gegen Kali, löst sich in den üblichen Harzlösungsmitteln, wenig in Petroläther. Schmelzpunkt 90—95°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{30}O$
C = 83.13	83.21%
H = 10.99	10.95%

Das ätherische Öl besaß ein spezifisches Gewicht = 0.870. Es ging zwischen 175 und 180° über. Die Ausbeute betrug 30%.

Die Zusammensetzung dieses Harzes stimmt also nicht mit der des Juraterpentins, der auch von Picea vulgaris gesammelt wird, überein. Nur die kristallinischen Bestandteile sind dieselben. Auch hieraus darf man wohl schließen, daß das siebenbürgische Harz von einer Varietät der Fichte und nicht von dem gleichen Baume wie der Juraterpentin stammt.

†††) Schwarzwälder, Voigtländisches und Thüringisches Pech.

In Thüringen wird (nach freundlicher Auskunft des Herrn Geh. Oberforstrat Stötzer in Eisenach, 1905) nur noch in geringem Umfang eine Harzung der Fichtenbestände des Schwarzburg-Rudolstädter Landes, speziell im Bezirke Königsee, vorgenommen.[1]) Überall sonst ist man davon zurückgekommen von der Fichte oder Rottanne Harz zu sammeln. Auch im Gebiet von Königsee wird man zu harzen aufhören, wenn der einzige dort noch lebende Vertreter der Pechindustrie sich zur Ruhe setzt.

Prof. Klein in Karlsruhe schreibt mir bezüglich der Harznutzung im Schwarzwald: „Ich sah alte Harzfichten in größerer Zahl bei St. Blasien und bei Bonndorf im Schwarzwald. Geharzt werden dieselben schon lange nicht mehr. Auf hiesiger (badischer) Forstdirektion

[1]) Vgl. auch Loreys Handb. d. Forstwissensch. II (1903), S. 360.

erfuhr ich, daß solche auch noch im Renchtal stehen und daß dort bis vor kurzem auch noch geharzt wurde (in Griesbach und Oppenau) und vor einigen Jahren dort auch noch eine kleine Fabrik für Pechdarstellung und eine Kienrusserei bestand, die aber jetzt eingegangen ist. Seit Jahrzehnten dürfen keine neuen Lacken (Lachen, bayr. Lachten) mehr an der Fichte angebracht werden. Die alten Harzer sind so ziemlich ausgestorben. Die amerikanische Konkurrenz hat diesen Erwerbszweig schon lange unrentabel gemacht, zumal in der letzten Zeit nur die bereits vorhandenen Harzfichten noch genutzt werden durften. Ob z. Z. noch irgend sonst wo im Schwarzwalde geharzt wird, wußte man auf der Forstdirektion nicht. Möglicherweise sind im Peterstaler Bezirk noch kleine Pechhütten."



Figur 45.
Deutsche Pechreißer bei der Arbeit.
Nach Andés.

Es scheint, daß in Deutschland jetzt vorwiegend nur noch das Harz gesammelt wird, das aus natürlichen, spontan durch Blitz, Astbruch, Wildschaden oder dergl. entstandenen Wunden am Stamme der Fichte ausfließt, und am Baume erhärtet. Die künstlichen Wunden (Lachen) wurden in Baden in der Weise angebracht, daß man mit dem Pechereisen (Fig. 46) zunächst am Fuße des Baumes parallel der Stammrichtung 6 cm breite Wunden anlegte („riß"), die 8—16 Jahresringe tief in den Holzkörper reichten. Die Lache wurde dann nach oben verlängert. Gewöhnlich wurden 2—4 Lachen an einem Stamme angebracht. Das ausgetretene Harz wurde dann im Sommer mittelst des Harzbeils abgelöst und im Harzkorb gesammelt (Fig. 45 u. 46).

In Kniebis verfuhr man[1]) in der Weise, daß die Bäume in vertikaler Richtung mit dem Harzbeil angehauen und die Wunden 7—8 Jahre offen gehalten wurden.

---

[1]) Vgl. Flückiger, Die Harzgewinnung im badischen Schwarzwald. Buchn. Rep. 22 (1874).

Herr Forstmeister Sexauer in Forbach schreibt mir über die Harzgewinnung in Baden:

„In Baden wird nur die Fichte „Pinus Picea Duroi“ geharzt und zwar nur in Gemeindewaldungen und in Privatwaldungen (Bauernwäldern, die dort einen großen Prozentsatz der Waldfläche bilden). In den Domänenwaldungen (Staatswaldungen) ist die Harznutzung schon seit Jahrzehnten eingestellt, seit eben durch Aufschließung der Wälder der Wert des Holzes, insbesondere des Nutzholzes, ein wesentlich höherer geworden ist. In den Gemeindewaldungen, die wie die erstgenannten vom staatlichen Forstamt bewirtschaftet werden, ist die Harznutzung, soweit die Gemeinden nicht freiwillig darauf verzichten, in beschränktem Umfange noch gestattet: es dürfen nur die aus früherer Zeit schon angeharzten („gebrochenen“, wie die Bevölkerung dies nennt) Stämme weiter geharzt werden. Neue Stämme dürfen nicht mehr angerissen werden und auch an den schon angerissenen dürfen keine neuen Lachen („Brüche“) auf den Ballen zwischen den alten mehr eingerissen werden. Die Harzfichten stehen also in den Gemeindewaldungen auf dem Aussterbeetat und auch in den Bauernwaldungen kommen einsichtige Besitzer schon zur Einstellung der Harznutzung.

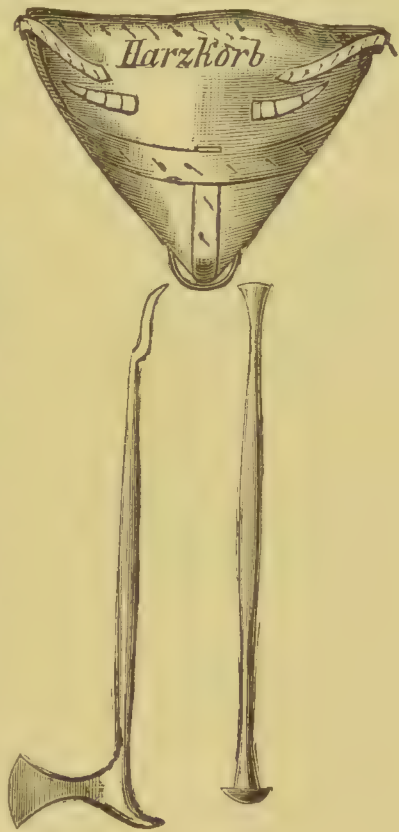
Die Form der Wunde ist eine senkrecht von oben nach unten laufende Rinne, die etwa 2 bis $2^1/_2$ m über dem Boden beginnt, so hoch eben der Arbeiter vom Boden aus mit seinem Instrument reichen kann und bis etwa 20 oder 25 cm über dem Boden verläuft. Die Breite der eingeschnittenen Rinne beträgt zuerst nur etwa 1 bis 2 cm, wird aber durch alljährliche Erweiterung bis handbreit. Der untere Stammteil ähnelt also einer kannellierten Säule. Das zum Einschneiden der Lache und Auskratzen des Harzes benützte eiserne Instrument, halb Löffel, halb Messer, ist an einem kurzen, hölzernen Stiel befestigt. Das ausgekratzte Harz wird in Gefäßen aus entsprechend zusammengebogener Fichtenrinde, die auf den Boden gestellt werden, aufgefangen und dann in Säcke gefüllt.

Die weitere Verarbeitung des einheimischen Harzes (es wird auch viel amerikanisches bezogen) erfolgt wohl meistens zu Kolophonium; doch kann ich sichere Auskunft hierüber nicht geben; sie wäre zuverlässig nur von den Fabrikanten zu erhalten.“

Über die Harzung im Voigtlande berichtet Andés,[1]) daß die Bäume erst einige Jahre vor dem Niederschlagen zur Harznutzung

[1]) Die Harzprodukte in Hartlebens Chem. techn. Bibliothek, Bd. 283. Andés gibt die Quelle für diese Angaben nicht an. Eine Anzahl der Abbildungen dieses Buches sind dieser Schrift von Andés entnommen.

herangezogen werden. „Das verwendete Werkzeug besteht aus dem Pechmesser und dem Pechsack (Fig. 46). Ersteres ist ungefähr wie eine arabische 2 gestaltet. Die obere Krümmung hat eine Schärfe ähnlich der eines Hohlbohrers, während der hölzerne Stiel am vorderen Fuße der 2 befestigt ist und der hintere ein kleines scharfes Beil bildet, welches zum Einschneiden der Pechrisse dient. Der Pecher zieht mit der Schneide seines Beilchens zwei Einschnitte am Stamme herab, die 3—6 cm Abstand haben, wendet sein Werkzeug um, löst oben soweit er reichen kann, die Rinde zwischen den Einschnitten und spaltet mit einem geschickten Zug den bezeichneten Streifen Rinde. Die Stämme sind nicht über 60 cm dick und die Pechrisse ziehn sich über 4—6 cm breite, oft ebenso tiefe Furchen rings um den Baum. Schon nach einigen Stunden findet man stellenweise Harztröpfchen ausgetreten, die sich nach und nach vergrößern und endlich ganze Schwarten bilden. Das an den Rissen festsitzende bisweilen grüngefärbte (daher „Grünspan" genannte) Harz wird mit der Spitze des hakenförmigen Teiles abgekratzt und währenddem der Pechsack mit den Knien unten an den Baum gestemmt. Derselbe hat einen halbkreisförmigen Bügel, der mit starker Leinwand ausgespannt ist, die in der Mitte einen kurzen Sack bildet. Aus den Pechsäcken wird das Harz in die sogen. Mästen geschüttet, deckel- und bodenlose Schachteln aus Fichtenrinde von verschiedener, aber meist sehr beträchtlicher Größe. Statt des Bodens kommt eine Lage Fichtenreiser, die durch das hineingeschüttete Harz sofort festkleben und somit eine haltbare Unterlage bilden."



Figur 46.
Harzkorb und Pechereisen. Werkzeuge für die Harzgewinnung in Baden. Nach Andés.

Jenes Harz, welches am Baume auf den Boden floß, wird als Aufhub bezeichnet. Es wird nur zur Rußbereitung benutzt. Von dem Produktionsplatz wird das Pech durch die Pechreißer in die Pechhütte gebracht und dort versotten.

Die deutschen Forstverwaltungen haben im allgemeinen ein Vorurteil gegen die Harzung und suchen sie möglichst

zu unterdrücken. Allein es muß betont werden, daß nur eine schlechte und irrationelle Harzung den Baum so schädigt, daß das Holz minderwertig wird. Da sich, wie ich im Kapitel Harzfluß zeigen werde, die Harzerzeugung nur auf das nach der Verwundung gebildete Neuholz des Splintes beschränkt, wird das Kernholz von dem ganzen Prozesse gar nicht berührt. Im späteren Alter geharzte Bäume werden also in dem Werte ihres Holzes durch die Harzung gar nicht geschädigt. Es dürfte sich also empfehlen vorzuschreiben, daß die Bäume nur in vorgerückterem Alter geharzt werden dürfen. Man sollte sich in Deutschland die im Depart. des Landes gesammelten Erfahrungen zu Nutze machen und auch die Untersuchungen Fernows[1]) berücksichtigen, die ergeben, daß kein Wertunterschied zwischen dem Holze geharzter und ungeharzter Bäume besteht, daß also „boxing“ und „bleeding“ den Bauholzwert der Stämme nicht herabsetzt.

††††) Waldweihrauch.

Unter diesem Namen werden bisweilen besonders beim Erwärmen ziemlich wohlriechende Harzkörnchen verstanden, die die Pecher in jungen Fichten-(Tannen- oder Kiefer-)Beständen vom Boden auflesen und gelegentlich in den Handel bringen. Es ist von den jungen Bäumchen auf den Boden getropftes und dort erhärtetes Harz von gelblicher oder rötlicher Farbe.

†††††) Wurzelpech.

Das sogenannte Wurzelpech wird nach Angabe Wiesners in manchen Gegenden Böhmens, z. B. bei Karlsbad, gesammelt. Es bildet harte, spröde, gelbe Fließen, die sich zwischen Rinde und Holzkörper dicker Wurzeläste finden, die also offenbar infolge von Verwundung im Neuholz entstanden sind. Es ist durch und durch kristallinisch, riecht eigentümlich und schmeckt rein bitter.

††††††) Das Überwallungsharz der Fichte.

Das Überwallungsharz der Fichte weicht auch äußerlich etwas von dem normalen Harze ab. Es erscheint in manchen Partien homogen,

[1]) U. S. Dep. Agric. Divis. of Forestry Circular No. 12 und Effect of turpentine gathering on the timber of longleaf pine Circ. No. 9. Vgl. auch Mayr a. a. O.

in anderen ist es durchsetzt von tafel- und wetzsteinförmigen Kristallen. Es riecht angenehm — der Geruch erinnert an die Zimtsäureharze — und schmeckt nicht bitter.

Über seine Bestandteile vgl. S. 185 und weiter hinten S. 619.

16. Russisches weißes Pech oder Belji var.

(von Abies sibirica Ledeb.)

Das russische weiße Pech, das den Namen Belji var (= weißes Pech) oder Sosnowaja smola (= Fichtenharz) trägt, wird im Gouvernement Wolodga von Abies sibirica Ledeb. gewonnen und gelangt in eigenartigen aus einer Rinde hergestellten Düten in den Handel. Es bildet ein unsauberes, dunkelbraunes, schwach riechendes Gemenge von Harz, Rinden- und Holzstücken. Die Verunreinigungen betragen 40%.

Das Terpentinöl aus russischem Harz (wohl von Abies sibirica) enthielt nach Golubeff[1]) in der bei 162° siedenden Fraktion optisch aktives festes Camphen ($C_{10}H_{16}$) und in der bei 230° siedenden Fraktion ebenfalls einen krist. Körper.

Das Harz ist in den üblichen Lösungsmitteln löslich, in Petroläther nur teilweise. Es ist von mir mit Herrn Koritschoner untersucht worden.[2])

Säurezahl	direkt	85.4— 82.2
„	indirekt	86.5— 87.9
Verseifungszahl	kalt	151.2—162.4
„	heiß	162.9—175.0
Jodzahl		74.1— 75.4

Die Ausschüttelung mit Ammonkarbonat — es waren 75 Ausschüttelungen erforderlich — lieferte 4—5% einer amorphen Säure, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich (in Petroläther schwer) und durch keinerlei Trennungsmittel zu trennen war und bei 113—115° schmolz. Die Lösung war optisch inaktiv.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_2$
C = 75.00	75.00%
H — 9.32	9.62%

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 20 (1888) S. 585, Chem. Zentralbl. 1888, II, S. 1622.

[2]) Tschirch u. Koritschoner, Über das russische weiße Pech (Belji var), Arch. d. Ph. 1902, 584.

Säurezahl 182.2
Verseifungszahl kalt 245.2
" heiß 250.8—257.0
Jodzahl 65.65

Die Säure ist einbasisch.

Die Ausschüttelung mit Soda lieferte — es waren 57 Ausschüttelungen erforderlich — 42% eines Säuregemisches, welches sich in drei Säuren trennen ließ.

Aus der Lösung in Methyl-Äthylalkohol kristallisiert zunächst in schönen Blättchen, ähnlich der Abietinsäure, eine kleine Menge einer Säure aus, die Beljiabietinsäure genannt wurde. Schmelzpunkt 153—154°. Die Lösung reagiert sauer und dreht nicht. Methoxylgruppen sind nicht vorhanden.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$
C = 79.26	79.47%
H = 9.83	9.94%

Molekulargewicht (Mittel aus 5 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$
293	302

Säurezahl direkt 182. Salzbildungszahl = 12.66% K, $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt für d. Monokaliumsalz 12.91% K.
Verseifungszahl kalt 299.6 Salzbildungszahl = 20.86% K, $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt für das Dikaliumsalz 20.58% K.
" heiß 333.2
Jodzahl 163.

Das saure Kaliumsalz, durch Versetzen der gesättigten Alkohollösung mit verdünntem KOH und Kristallisieren erhalten, lieferte 3.18% K. $C_{20} \cdot H_{29}KO_2 \cdot 3\,C_{20}H_{30}O_2$ verlangt 3.12% K.

Das Silbersalz lieferte 26.58% Ag. $C_{20}H_{29}AgO_2$ verlangt 26.40% Ag.

Das Bleisalz lieferte 25.03% Pb. $(C_{20}H_{29}O_2)_2$ Pb verlangt 25.31% Pb.

Die Säure ist einbasisch.

Als sich aus der Lösung auch nach längerem Stehen nichts mehr abschied, wurde die amorphe Säure mit Bleiacetat getrennt. Die α-Beljiabietinolsäure war fällbar, die β-Beljiabietinolsäure nicht. Beide Säuren schmolzen gegen 96°.

α-Beljiabietinolsäure Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{16}H_{24}O_2$	β-Beljiabietinolsäure Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)
C = 77.69	77.42%	77.67
H = 9.83	9.68%	9.85

Säurezahl	210	210
Verseifungszahl kalt	232.4	235.2
„ heiß	274.4	257.6
Jodzahl	65	64.8

Beide Säuren sind einbasisch.

Das Beljoresen war in Äther, Benzol, Chloroform und Toluol vollkommen, in Petroläther schwer, in Alkohol unlöslich. Schmelzpunkt 168—170°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{21}H_{36}O$
C = 82.47	82.89%
H = 11.84	11.84%

Dies Beljoresen scheidet sich auch beim Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mittelst Ammonkarbonat am Boden des Scheidetrichters aus, kann abgetrennt und durch Destillation vom Öl geschieden werden. Es stimmt mit dem auf die übliche Weise gewonnenen Beljoresen überein.

Die Analyse ergab:

C = 82.58%
H = 11.83%

Das ätherische Öl betrug 20—30%. Es geht zwischen 158 und 165° über, spezifisches Gewicht 0.863, dreht rechts.

Anhang.

Sogenannter „Russischer Terpentin“.

Angeblich von Pinus silvestris stammenden russischen Terpentin untersuchte Schkatelow.[1]) Da der Terpentin aber aus den Gouvernementen Archangeljsk und Wologda stammte, dürfte er wohl auch von Larix sibirica gesammelt worden sein. Das Harz wurde mit 50 bis 60% Alkohol digeriert und der hierbei zurückbleibende Rückstand aus starkem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 143°. Die Formel war $C_{40}H_{58}O_5 \cdot \alpha j = -73.59°$. Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung liefert ein kristallisiertes Isomeres vom Schmelzpunkt 159—160° und — 92.58° Drehung.

Die Salze stimmen auf die Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Die ursprüngliche Säure scheint also ein unvollständiges Anhydrid der die Salze bildenden Säure zu sein.

[1]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1888 (1) 477, Ref. in Ber. d. chem. Ges. 1888. 615.



$$C_{40}H_{58}O_5 + H_2O = 2\,C_{20}H_{30}O_3$$

Letzterer Formel entspricht auch der Äthylester $C_{20}H_{29}O_3 \cdot C_2H_5$, der als Öl erhalten wurde.

17. Lärchenharz

(von Larix decidua Mill.).

Das Lärchenharz wird nur in beschränktem Maße gewonnen und kommt vorwiegend als Lärchenterpentin in den Handel.

†) Lärchenterpentin.

Der Lärchenterpentin (Larch Turpentine, Loriet, Gloriaharz, Venezianischer Terpentin) wird von Larix decidua Mill. gesammelt. Obwohl der Baum über ganz Europa verbreitet ist, erfolgt die Gewinnung doch nur in zwei Zentren. Das eine derselben liegt in Tirol. Es erstreckt sich hier die Gewinnung über einen großen Teil des Landes. Sie erfolgt im nördlichen Gebiete im Wipptale und den Nebentälern (Forstbezirk Steinach), im mittleren Iseltale (Forstbezirk Windisch-Matrei und Linz) und im Bezirk Brixen, dann im Schnalsertale (Forstbezirk Schlanders im Vintschgau), im Süden fast überall, weniger in Wälsch-Tirol, hier vornehmlich in den Forstbezirken Malé und Cavalese.[1]) Also auf der ganzen Linie von Mals-Meran-Bozen-Trient-Pergine.

Der Stamm wird im zeitigen Frühjahr ziemlich nahe am Boden an der talabwärts gelegenen Seite mit einem Bohrer etwa bis zum Zentrum des Stammes angebohrt. Das Bohrloch ist 2.5—4 cm weit und liegt entweder horizontal, schräg aufwärts oder schräg abwärts. Das Bohrloch wird mit einem Holzzapfen verschlossen. Ein Arbeiter kann täglich 50 bis 100 Stämme anbohren. Im Juli und August (in Wälschtirol) oder im Herbst (in Deutsch-Tirol) wird der im Bohrloche sich ansammelnde Terpentin mit einem eigenartigen eisernen Kratzer herausgeholt. Das gleiche Bohrloch kann mehrmals benutzt werden. Es wird alsdann nach der zweiten oder dritten Leerung erweitert (bis 4 cm im Maximum). Ein Baum liefert etwa 2 dcl und kann über 20 Jahre geharzt werden. Da früher der Handel Tirols fast ausschließlich nach

[1]) Tschirch und Weigel, Arch. Ph. 1900, 389, dort die genaue Beschreibung des Verfahrens nach Berichten der Forstbeamten. Ältere Angaben bei H. Mohl, Bot. Zeit. 1859, S. 359; Wessely, Die österr. Alpenländer u. ihre Forste 1853.

Süden ging, über Verona nach dem Haupthandelsemporium Venedig, kam der Lärchenterpentin unter dem Namen „venetianischer Terpentin" in den Handel.

Das zweite Zentrum liegt bei Briançon im Tale St. Martin (Dauphiné) und in Piemont in der Nähe von Pinerolo, südöstlich von Turin in den cottischen Alpen. Hier scheint man vielfach die Bohrlöcher offen zu lassen und den Balsam durch Rinnen in darunter gesetzte hölzerne Gefäße zu leiten.[1])

Die „Pâte de térèbenthine de Venise" Frankreichs ist aber keineswegs Lärchenterpentin, sondern geklärter Bordeauxterpentin (vgl. S. 555).

Der honigartige Balsam wird nicht fest und scheidet auch bei längerem Stehen nichts Kristallinisches ab. Das war schon Plinius bekannt, welcher sagt; „Plusculum huic erumpit liquoris melleo colore atque lentiore nunquam durescentis". Der Lärchenterpentin galt für das typischeste amorphe Harz.

Der Lärchenterpentin ist zuerst von Berzelius[2]) und Unverdorben[3]) untersucht worden. Unverdorben fand darin zwei ätherische Öle, von denen das eine schwerer destilliert, wenig Bernsteinsäure (in dem bei der Destillation über dem Harze stehenden Wasser), viel Pininsäure, indifferentes Harz, löslich in Steinöl und wenig indifferentes Harz, unlöslich in Steinöl, sowie bitteren Extraktivstoff, keine Silvinsäure.

Bernsteinsäure fanden Lecanu und Serbat[4]) unter den Produkten der trockenen Destillation des Lärchenterpentins, Maly[5]) untersuchte das am Stamme der Lärche eingetrocknete Harz, also das Überwallungsharz (s. w. unten). Er erhielt eine kristallisierte Substanz, die er für Abietinsäure hielt. Ducommun[6]) gelang es nicht irgend eine kristallisierte Substanz aus dem Balsam zu erhalten. Er bemerkt: „Es existiert wohl eine Aufzeichnung Cailliots[7]), nach welcher dieser einen kristallisierenden Körper, das Laricin, daraus erhalten hat, aber alle Chemiker, wie z. B. Flückiger[8]), welche sich mit den Lärchenterpentin beschäftigten, stimmen in der Erklärung überein, daß der venetianische Terpentin keine kristallinische Säure enthält."

Das ätherische Öl des venetianischen Terpentins enthält ein Pinen.

Ich habe den Lärchenterpentin mit Herrn G. Weigel untersucht.[9])

---

[1]) Duhamel, traité des arbres II, p. 355.

[2]) Lehrb. d. Chemie 1838, VII, 42.

[3]) Pogg. Ann. XI, 1827 I, 27.

[4]) Journ. ph. 1822, 451.

[5]) Lieb. Ann. 129 (1864), 94.

[6]) Thèse, Berne 1885.

[7]) Thèse, Strasbourg 1830.

[8]) Pharmakognosie I (1867), 72.

[9]) Tschirch u. Weigel, Über den Harzbalsam von Larix decidua (Lärchenterpentin), Arch. d. Ph. 1900, S. 387.

Das Material war einerseits Handelsterpentin aus zuverlässiger Quelle (Caesar u. Loretz, C. Haaf), andererseits aus Pergine direkt bezogener Terpentin (Farmacia Crescini).

Der Balsam war klar und fluoreszierte schwach. Er war etwas bitter und trocknete zu einem klaren Firniss ein. Spezifisches Gewicht = 1.185. Methoxyl war nicht nachzuweisen. Er drehte rechts. (Das Harz dreht rechts, das ätherische Öl links.)

Säurezahl	direkt	68.6— 71.4
„	indirekt	70 — 72.8
Verseifungszahl	kalt	128.8—134.4
„	heiß	137.2—145.6

Bei der sehr langsam durchgeführten trockenen Destillation wurden aus 75 Gramm Balsam 0.1 Bernsteinsäure erhalten, die durch ihre Reaktionen und ihren Schmelzpunkt (182—183°) identifiziert wurde.

An größere Mengen siedendes Wasser gab der Balsam einen Bitterstoff ab, aber keine Glukose. Ob der Bitterstoff mit dem von Kawalier (1883)[1]) in den Nadeln von Pinus silvestris gefundenen Pinipicrin identisch ist, wie Flückiger vermutet, ist zweifelhaft.

Bei der Ausschüttelung mit Ammonkarbonat wurde eine kleine Menge eines Phlobaphens erhalten.

An 1% Sodalösung gibt Lärchenterpentin nach 30 Ausschüttelungen 60% seines Gewichtes ab. Die mit Salzsäure abgeschiedene Rohsäure wurde in Äthyl-Methylalkohol gelöst zur Kristallisation gestellt. Es schieden sich wohl ausgebildete farblose Blättchen, ähnlich der Abietinsäure, aus, die mehrfach umkristallisiert bei 135—136° sinterten, bei 140° zu schmelzen begannen und bei 147—148° geschmolzen waren. Sie lösten sich in den üblichen Harzlösungsmitteln, auch vollständig in Petroläther, ihre Lösung drehte die Polarisationsebene nicht und reagierte sauer. Die Säure wurde Laricinolsäure genannt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet für	
Handelsbalsam (3 Analysen)	Perginebalsam (1 Analyse)	$C_{20}H_{30}O_2$	$C_{19}H_{28}O_2$
79.51	79.53	79.47	79.16%
9.63	9.74	9.94	9.73%

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

	Berechnet	
(Mittel aus 10 Analysen)	$C_{20}H_{30}O_2$	$C_{19}H_{28}O_2$
278	302	288

[1]) Wien. Akad. XI, 344. Journ. pr. Ch. 60, 321, Ann. 88, 360.

Säurezahl 190.4
Verseifungszahl kalt 252.0
„ heiß 324.8

Um festzustellen, ob es sich bei der „Verseifung“ wirklich um eine Hydrolyse handelt, wurden 2 Gramm der Säure am Rückflußkühler heiß „verseift“ und aus der Lauge die Säure wieder abgeschieden und umkristallisiert. Die so zurückgewonnene Säure zeigte die gleiche Kristallform und den gleichen Schmelzpunkt (147—148 °) wie die ursprüngliche Säure und auch die Analyse ergab die gleichen Zahlen: C = 79.80 H = 9.75.

Säurezahl direkt 190.4
Verseifungszahl kalt 252.
„ heiß 325.92

Die Säure war also durch die „Verseifung“ gar nicht angegriffen oder nach dem Abscheiden wieder rückgebildet worden.

1 Gramm der Säure neutralisierte 6.80 cm^3 $^n/_2$ KOH = 0.1326 K = 11.70 % K im Kalisalz.

Die Formel $C_{20}H_{29}KO_2$ verlangt einen Gehalt von 11.47 % K.
$C_{19}H_{27}KO_2$ „ „ „ „ 11.96 „ „

Die Säure ist also einbasisch.

1 Gramm Säure am Rückflußkühler eine Stunde lang heiß verseift neutralisierte alsdann 11.60 cm^3 $^n/_2$ KOH = 0.2262 K = 18.44 % im Kalisalz. Die Formel $C_{20}H_{28}K_2O_2$ verlangt einen Gehalt von 22.63 % K.

Man könnte also annehmen, daß ein zweites Atom Alkali hierbei eingelagert werde.

Das saure Kaliumsalz, durch Neutralisation der alkoholischen Säurelösung mit alkoholischem Kali erhalten, entsprach der Zusammensetzung $C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3\,C_{20}H_{30}O_2$ = 3.12 % K. (Gefunden: 3.29 % K.)

Das neutrale Kaliumsalz, durch Kochen einer alkoholisch-ätherischen Säurelösung mit überschüssigem Kalikarbonat erhalten, entsprach der Formel $C_{20}H_{29}KO_2$ = 11.47 % K. (Gefunden: 11.26 % K.)

Das Silbersalz, durch Zusatz von alkoholischem Silbernitrat zu einer alkoholischen Säurelösung und Hinzufügen einiger Tropfen verdünntes Ammoniak erhalten, entsprach der Formel $C_{20}H_{29}AgO_2$ = 26.40 % Ag. (Gefunden: 26.70 % Ag.)

Das Calciumsalz, durch Zusatz von Chorcalcium zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten, entsprach der Formel $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$. = 6.23 % Ca. (Gefunden: 6.56 % Ca.)

Das Bleisalz der Formel $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ = 25.44 % Pb. (Gefunden 25.14 % Pb.)

Methoxyl war nicht darin nachzuweisen. Die Acetylierungs- und Esterifizierungsversuche verliefen negativ. Die Menge der Laricinolsäure betrug 4—5 % des Balsams.

Der größere Teil der an Soda gehenden Säuren war amorph (55—60 % des Balsams). Als auch nach monatelangem Stehen sich keine Kristalle mehr abschieden, wurde die alkoholische Säurelösung mit salzsäurehaltigem Wasser ausgefällt und das Säuregemisch dann mittels Bleiacetat getrennt. Die α-Larinolsäure fiel aus, die β-Larinolsäure blieb in Lösung.

α-Larinolsäure			β-Larinolsäure
Schmelzpunkt 80—81°			85—86°
optisch inaktiv			optisch inaktiv
Gefunden	Berechnet für		Gefunden
(Mittel aus 3 Analysen)	$C_{18}H_{26}O_2$	$C_{19}H_{28}O_2$	(Mittel aus 3 Analysen)
C = 78.90	78.83	79.16 %	78.67
H = 9.72	9.49	9.73 %	9.68
Säurezahl direkt 198.8			196.0
Verseifungszahl kalt 238			240.8
„ heiß 316.4			302.4

1 g neutralisierte 7.10 cm³ n/2 KOH	Berechnet für		7.0 cm³ n/2 KOH
Also Salzbildungszahl = 13.84 % K	$C_{18}H_{25}KO_2$	$C_{19}H_{27}KO_2$	12.87 % K
Kalisalz = 12.15 % K	12.50 % K	11.96 % K	12.01 % K

An Kalihydrat trat nichts über.

Das Resen war in fester Form nicht zu erhalten. Es betrug 15 % des Balsams.

Das ätherische Öl riecht angenehm nach Muskat und Lavendel und hat ein spezifisches Gewicht von 0.872. Es besteht aus einem leichter flüchtigen 15—16 % des Balsams betragenden Anteil, der zwischen 155 und 170° siedet (die Hauptmenge geht bei 157° über) und einem schwerer flüchtigen 5—6 % des Balsams betragenden, der bei 190° siedet.

††) Das Überwallungsharz der Lärche.

Das Überwallungsharz der Lärche bildet Fließen oder Knollen, die auf der Bruchfläche bernsteinartig erscheinen. Es enthält nur wenige wetzsteinförmige Kristalle. Es riecht ähnlich wie die Zimtsäureharze.

Schwefelsäure färbt die Grundmasse blau und violett.

Über seine Bestandteile vgl. S. 622.

18. Rimuharz.

Mit dem Namen Rimu wird in Neu-Seeland Dacrydium cupressinum bezeichnet, eine daselbst weit verbreitete und viel benutzte Conifere der Abteilung der Taxoideae.

Das Rimuharz ist von Easterfield und Aston untersucht worden.[1])

Die alkoholische Lösung setzt hexagonale, farblose Kristalle ab, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert die Rimusäure bilden. Dieselbe schmilzt bei 192—193°, dreht $[\alpha]^D = -150^0$ und entspricht der Formel $C_{16}H_{20}O_3$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_3$
C =	73.8 73.7	73.8%
H =	7.9 7.95	7.7%

Sie bildet ein saures Ammonsalz: $(C_{12}H_{20}O_3)_2NH_3H_2O$ ein Baryumsalz: $(C_{16}H_{19}O_3)_2$ Ba. 14 H_2O und ein Silbersalz: $(C_{16}H_{19}O_3)$Ag.

Das Benzoat hat die Formel $C_{15}H_{18}O \cdot C_6H_5CO \cdot COOH$. Die Säure ist also eine Oxysäure der Formel:



$$C_{15}H_{18}OH \cdot COOH.$$

Die Rimusäure ist also der Podocarpinsäure homolog. Beide sind Glieder der Reihe $C_nH_{2n-8}OH$:

	Rimusäure	Podocarpinsäure
	$C_{16}H_{20}O_3$	$C_{17}H_{22}O_3$
Schmelzpunkt	192—193° C	186—188° C
$[\alpha]_D$	—150°	+136°

γ) Die Überwallungsharze der Coniferen.

Ganz eigenartige Verhältnisse finden sich bei den sogen. Überwallungsharzen der Lärche (Larix europaea) der Schwarzföhre (Pinus Laricio Poir.) und der Fichte (Picea vulgaris Link), die Max Bamberger zum Teil in Gemeinschaft mit Landsiedl, Vischner und Renezeder untersucht hat.[2])

---

[1]) Transact, New Zealand Instit. 1903, p. 483. Chem. News 1903, No. 88, p. 20.

[2]) Zur Kenntniß der Überwallungsharze in Sitzungsber. d. Wiener Akad. I. 1891, Juli. II. 1894, Juli. III. 1897, Juli. IV. 1899, Juni. V. 1899, Juli. VI. 1900, Mai. VII. 1900 Juli. VIII. 1903, Februar und Hermann, ebenda 1902, Juli. Vgl. auch die Beschreibung Krassers, Sitzb. d. Wien. Akad. 100. Juli 1891 und 106, Juli 1897.

Die „Überwallungsharze“, (der Ausdruck rührt von Wiesner her) gehen — nach Wiesners Angabe[1]) — „aus dem bei der Überwallung verletzter Stämme und Äste der Coniferen gebildeten Narbengewebe (Wundgewebe)“ hervor. Diese gänzlich verschiedene Bildung erklärt vielleicht ihr gänzlich verschiedenes chemisches Verhalten.

Das Überwallungsharz der Fichte, das besonders im nördlichen Schweden, um die Zähne gesund und den Mund rein zu erhalten, gekaut wird (daher Kauharz oder Tugkadda), sitzt in besonderen Klumpen neben dem gewöhnlichen Fichtenharz an den Stämmen besonders dort, wo sich größere Wunden finden. Es wurde zuerst von N. J. Berlin[2]) untersucht, der darin eine kristallinische Säure fand.

Über die Arbeiten Bambergers und seiner Schüler ist zum Teil schon vorn in der Einleitung (S. 184) berichtet worden.

Sie fanden im Überwallungsharze der Schwarzföhre durch Auskochen mit Wasser 4 % Kaffeesäure, ca. 1 % Ferulasäure und etwas Vanillin und trennten das Harz in einen ätherlöslichen (α) und einen in Äther unlöslichen (β) Anteil. Im α-Harz fand sich Pinoresinol, welches als Kaliumverbindung ausfällt, wenn man die alkoholische Lösung mit Kalistücken versetzt, bis zur Lösung des Niederschlages erwärmt und dann erkalten läßt. Durch Zersetzen des Pinoresinolkaliums mit HCl erhält man das Pinoresinol, das aus verdünntem Alkohol in dicken Drusen kristallisiert und sich mit konz. H_2SO_4 intensiv rot färbt. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_6$	Molekulargewicht Gefunden	Molekulargewicht Berechnet für $C_{19}H_{20}O_6$
C = 66.06	66.28 %	340	344
H = 5.81	5.81 %	323	

Schmelzpunkt 122°, Kristallsystem: rhombisch.

Es enthält 2 Methoxylgruppen:

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4 \cdot (OCH_3)_2$
CH_3 = 77.2 79.3	87.20 %

In dem Überwallungsharze der Fichte, in dem Paracumarsäure gefunden wurde, wurde das gleiche Pinoresinol (Schmp. 122°) gefunden. Die Analyse ergab:

[1]) Rohstoffe. Die Verschiedenheit des Überwallungsharzes von dem gewöhnlichen Harze ist ebenfalls zuerst von Wiesner (Gummi und Harze 1869, S. 113) erkannt worden.

[2]) Lieb. Ann. 52 (1844), S. 407.

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_6$	Molekulargewicht Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_6$
C = 66.06	66.28%	338	344
H = 5.89	5.81%	325	
		343	
		322	

Der Diacetylpinoresinol ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6(CH_3CO)_2$
C = 64.69	64.48%
H = 5.87	5.60%

Der Dimethyläther ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4(OCH_3)_2$
C = 67.67	67.74%
H = 6.58	6.45%

Der Diäthyläther ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4(O \cdot C_2H_5)_2$
C = 69.06	68.99%
H = 7.09	7.00%

Die trockene Destillation des Pinoresinols lieferte Guajacol, Kreosol, Homobrenzcatechin, Iso-Eugenol (oder Eugenol) und in den hochsiedenden Anteilen vielleicht Methyläther des Propylpyrogallols.

Die Nitrierung ergab Nitrogujacol, die Bromierung (wahrscheinlich) Dibrompinoresinoldibromid.

Neben Pinoresinol wurde auch Abietinsäure gefunden. Bamberger betrachtet das in Äther lösliche α-Harz, das 80% des Überwallungsharzes der Fichte ausmacht, als ein Gemisch aus zwei Harzestern, dem Abietinsäurepinoresinolester und dem Paracumarsäurepinoresinolester. Daneben findet sich noch freie Paracumarsäure.

Das in Äther unlösliche β-Harz, das 20% des Rohharzes ausmacht, besteht aus dem Paracumarsäureester des Pinoresinotannols, das mit Eisenchlorid und Kalipyrochromat die typischen Tannolreaktionen gibt. Die Analyse ergab:

Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4$ (oder $C_{32}H_{36}O_8$)
C = 70.11	70.29	70.07%
H = 6.48	6.90	6.56%

Es enthielt 2 Methoxylgruppen:

Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{30}O_6(OCH_3)_2$
CH_3 = 56	54.74%

Die Benzoylpinoresinotannole ergaben keine gutstimmenden Zahlen, ebensowenig die Methyläther. Immerhin darf als erwiesen betrachtet werden, daß das Pinoresinotannol Hydroxylgruppen besitzt.

Im Überwallungsharze der Lärche fand Bamberger Kaffeesäure neben Vanillin (und vielleicht Ferulasäure). Das Resinol ist verschieden von dem in der Schwarzföhre und der Fichte gefundenen Pinoresinol. Es wurde Lariciresinol genannt. Es schmilzt (unrein bei 164°) rein bei 169°. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 5 + 5 Analysen)		Berechnet für $C_{16}H_{19}O_5$	$C_{19}H_{22}O_6$
C = 65.91	66.07	65.98	65.90%
H = 6.48	6.42	5.53	6.36%

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab: 330, 378, 371, 328 358, 371, 304. Berechnet für $C_{19}H_{22}O_6$: 346.

Es enthält 2 Methoxylgruppen:

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4(OCH_3)_2$
17.07	17.91%

Es liefert ein Tetraacetylderivat vom Schmelzpunkt 160°

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$
C = 62.96	63.03%
H = 5.85	5.83%
CH_3CO = 33.43	33.46%
OCH_3 = 11.36	12.06%

und ein Triacetylderivat vom Schmelzpunkt 92° = $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_3OH$.

Außerdem wurde noch der Dimethyläther = $C_{17}H_{12}(OCH_3)_4(OH)_2$ und der Diäthyläther = $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(O \cdot C_2H_5)_2(OH)_2$ dargestellt.

Man kann also das Lariciresinol formulieren:



$$C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$$

Es hat die Eigenschaft, z. B. beim Kochen mit Natriumalkoholat, in ein ebenfalls kristallisierendes Isomeres vom Schmelzpunkt 95—97° überzugehen. Dies Isolariciresinol ergab bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 5 Analysen)	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4(OCH_3)_2$
C = 65.89	65.90%
H = 6.48	6.36%
OCH_3 = 17.72	17.91%

Durch Kochen mit Benzol verwandelte es sich plötzlich in ein physikalisch Isomeres vom Schmelzpunkt 152—155°, das in Nadeln kristallisiert. Es gibt die gleichen Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_6$
C = 66.18	65.90%
H = 6.38	6.35%

und geht durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Alkohol und Petroläther wieder in Isolariciresinol Schmelzpunkt 95 ° über.

Das Isolariciresinol liefert ein Tetraacetylderivat vom Schmelzpunkt 169 °, einen Dimethyl- und einen Diäthyläther.

Die trockene Destillation des Lariciresinols lieferte unter anderem Guajacol und Pyroguajacol.

Aus Diäthyllariciresinol läßt sich durch Acetylierung ein Diacethyllariciresinol $= C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OCH_3CO)_2$ gewinnen.

Laricinol gibt bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in der Wärme ein Anhydroprodukt, das die Formel $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_2(OH)_2$ besitzt.

Das Laricinol (oder besser sein Tetraacetat) gibt bei der Behandlung mit Chromsäure ein Oxydationsprodukt $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$, das bei der Verseifung einen Körper der Zusammensetzung $C_{17}H_{10}O(OCH_3)_2(OH)_2$ liefert, der bei 180—181 ° schmilzt.

Anhang.

α) Produkte nachträglicher Verarbeitung.

Unter diesem Namen werden die Coniferenharzprodukte begriffen, die keine reinen Naturprodukte sind, sondern einer nachträglichen Bearbeitung unterworfen wurden.

I. Kolophonium.

Unter Kolophonium verstehen wir den geschmolzenen Rückstand der trockenen oder Wasserdampfdestillation der Terpentine verschiedener Coniferen.

Die Kolophongewinnung geht mit der Terpentinölherstellung Hand in Hand.[1])

Die für die industrielle Kolophon- und Terpentinölproduktion in Betracht fallenden Länder sind Amerika, Frankreich, Portugal, Rußland, Spanien, Österreich.

[1]) Sehr hübsch übersichtlich ist die Kolophonium-Industrie geschildert in Rabaté, l'industrie des résines. Paris. Gauthier-Villars (in der Encyclop. scientif. des aide-mémoire). Vgl. im übrigen die Literaturangaben bei dem Harze von Pinus palustris. S. 562.

Für den Großhandel von Bedeutung sind jedoch nur das amerikanische und das französische Produkt, und auch das letztere kommt kaum mehr zur Geltung neben der viel größern amerikanischen Produktion.

Man kann sich aus folgenden Zahlen[1]) der Terpentinölgewinnung ein Bild machen von der gleichzeitigen Kolophonproduktion:

Im Jahre 1897 wurden in Nordamerika 67,500,000 kg. Terpentinöl produziert, wovon 50,400,000 kg. ausgeführt wurden.

Französisches Kolophonium wird hauptsächlich im Lande selbst verbraucht, da die Einfuhr fremder Harzprodukte durch hohen Schutzzoll zur Unmöglichkeit gemacht worden ist. Das Departement des Landes produziert jährlich 20 Millionen kg Terpentinöl und 60 Millionen kg andere Harzprodukte.

Die russische, spanische und österreichische Produktion spielt neben diesen Zahlen keine Rolle. Sie ist auch nicht Gegenstand der Großindustrie, und das entsprechende Kolophonium wird im europäischen Handel nur selten anzutreffen sein.

Unter den amerikanisches Kolophonium liefernden Coniferen fallen hauptsächlich folgende in Betracht, deren Terpentine allein oder gemischt der Destillation unterworfen werden:

1. Pinus australis Michaux (und Pinus palustris Mill.), Longleaf Pine.
2. Pinus heterophylla (Ell.), Cuban Pine.

Die zweitgenannte ist von geringerer Bedeutung.

Daneben werden noch mit mehr oder weniger Erfolg zur Harzgewinnung herbeigezogen: Pinus echinata (Shortleaf Pine), Pinus Tæda (Loblolly Pine), Pinus scropita (Pond Pine).[2])

Diese Coniferen bedecken meistens in gemischten Beständen große Flächen der südöstlichen Staaten von Nordamerika: Nord- und Süd-Carolina, Georgia, Alabama, Virginia und hauptsächlich Florida.

Die Harzung der Sumpfkiefer ist oben im Kapitel „Harz von Pinus palustris" beschrieben.

Der Terpentin wird meist an den Sammelplätzen selbst in kupfernen Retorten der Wasserdampfdestillation unterworfen und von da an die Hauptstapelplätze für Terpentinöl und Kolophonium Wilmington (dem Hafen Nordcarolinas), Savannah in Georgia, Mobile in Alabama am mexikanischen Golfe geschafft.

---

[1]) Die Äther. Öle, v. E. Gildemeister u. Fr. Hoffmann. S. 307 u. ff.

[2]) Nach Angaben von Ch. Mohr liefert P. echinata, Taeda und glabra kein Harz mehr.

Die großartige amerikanische Harzindustrie hat im östlichen Teile von Nordcarolina schon im XVII. Jahrhundert begonnen. — Die Einfuhr des nordamerikanischen Kolophoniums in Deutschland scheint im zweiten Jahrzehnte unseres Jahrhunderts begonnen zu haben.[1])

Etwas früher schon beginnt die chemische Untersuchung des Kolophoniums.[2])

Braconnot[3]) erkannte als erster, daß sich Kolophonium mit Alkalien verbinde und Harzseifen bilde. Er zog daraus den Schluß, daß das Kolophonium den Charakter einer Säure besitze, und bestimmte zugleich deren Sättigungsgrad, indem er das Harz mit Kali in der Wärme übersättigte.

Zu gleicher Zeit entdeckten Bouillon-Lagrange und Vogel[4]), daß die Terebinthina veneta Lakmus röte, bezogen jedoch diese Eigenschaft auf irgend eine dem Harz beigemischte organische Säure.

Gay-Lussac und Thénard[5]) gelang es, nach vielen Schwierigkeiten eine Elementaranalyse des Kolophoniums zu machen. Sie nahmen dazu Handelsware unbestimmter Herkunft und fanden folgende Prozentzahlen: C=75.94 H=10.72 O=13.34, was der Formel $C_{30}H_{51}O_4$ entsprechen würde.

Th. de Saussure[6]) gelangte bei einem Kolophonium des Handels, das er zuvor durch Lösen in Petroläther reinigte, zu folgenden Zahlen: C=77.40 H=9.55 O=13.05, was der Formel $C_{31}H_{46}O_4$ entsprechen würde. Er fand hierbei, daß Kolophonium nur zum Teil in Alkohol oder Petroleum (naphte) löslich sei, und verwendete zur Analyse den in Petroleum löslichen Teil des Kolophoniums. Dieser Teil ist auch in Alkohol vollständig löslich. Aus der teilweisen Unlöslichkeit des Handelskolophoniums schloß er, daß dieses kein homogener Körper sein könne, daß höchstens der lösliche Anteil ein solcher sei.

Th. Thomson[7]) analysierte Kolophonium des Handels vor und nach dem Schmelzen, indem er zu gleicher Zeit konstatierte, daß die hellbraune Farbe durch das Schmelzen bedeutend dunkler wird. Er findet vor dem Schmelzen die Formel $C_{10}H_{22}O_3$, nach dem Schmelzen $C_8H_4O_6$.

Ure[8]) macht auch Elementaranalysen des Kolophoniums, gibt aber sonst keine Einzelheiten über Reinigung, Herkunft seines Materials usw. an. Er findet C=73.6 H=12.9 O=13.5, was $C_{29}H_{60}O_4$ entspricht.

Zurückgreifend auf die Arbeit Saussures (s. oben), identifizierte Bonastre[9]) den in kaltem Alkohol löslichen Teil als „résine“ mit saurem Charakter und den

[1]) Flückiger, Pharmakognosie.

[2]) Vgl. auch Vèzes, Revue des progrès réalisés dans l'étude chimique de la colophane. Moniteur scientif. du Dr. Quesneville, XVI (1902), S. 339 u. 426, und Studer, Über das amerikanische Kolophonium. Dissert. Bern 1903. Ich folge im nachfolgenden im wesentlichen den Ausführungen Studers.

[3]) Ann. de chim., 68, (1808), S. 67.

[4]) Ann. de chim., 72, (1809), S. 79.

[5]) Recherches physico-chimiques. II, S. 311, 1810.

[6]) Ann. de chim. et phys., 13, 1820, 342.

[7]) Schweiggers Journal, 31, 1821, S. 480.

[8]) Ann. de chim. et phys., 2e série, 23, 1823, 377.

[9]) Journ. de Pharm., VIII, 1822, S. 571.

meist in kochendem Alkohol unlöslichen Teil als „sous-résine“ von neutralem Charakter. Speziell untersuchte er dabei den Bordeaux-Terpentin, und fand auch da eine „sous-résine“, die sich jedoch in warmem Alkohol sofort löst und ebenso in Alkohol von 36°.

Alle bisherigen Autoren analysierten Handelsware von unbestimmter Herkunft.

Ries[1]) verwendet als erster ein Kolophonium einer bestimmten Pflanze und zwar von Pinus silvestris und findet auch zum erstenmale Kristalle. Er behandelt das Kolophon mit Alkohol von 34 bis 36° Bé., den er mit Schwefelsäure oder Salpetersäure oder Salzsäure angesäuert hat, und erhält unter günstigen Bedingungen Kristalle von beträchtlicher Länge.

Baup[2]) findet im Harz von Pinus Abies L. eine in viereckigen Tafeln kristallisierende Substanz, die er Acide abiétique nennt, und im französischen Kolophonium eine andere Substanz, die in dreieckigen Tafeln kristallisiert: Acide pinique.

Bussy und Lecanu[3]) behandeln Kolophonium mit Kali und erhalten dadurch zwei Säuren, die eine fest, kristallinisch, die andere flüssig, schmierig.

Ungefähr zur selben Zeit, 1824—1832, erschienen die umfangreichen Arbeiten Otto Unverdorbens über Kolophonium. Er bediente sich als Ausgangsmaterial eines Kolophoniums des Handels.[4]) Er untersuchte zunächst die Kali-, Natron-, Ammoniak-, Kalk-, Strontium-, Baryum- und Kupfer-Salze des Kolophoniums. Sodann isoliert er aus dem Kolophonium zwei verschiedene Säuren, die eine amorph, die andere kristallinisch. Er nennt die erstere Pininsäure, die letztere Sylvinsäure. Daneben findet er Kolopholsäure, Kolophonbrandsäure, Bitterstoff und einen neutralen Harzteil, den er indifferente Harzsubstanz nennt. Die Pininsäure wird gewonnen, indem man Kolophonium mit 72 % Alkohol in der Kälte extrahiert. Er fällt sodann die so gewonnene Lösung der Säure mit Kupferacetat in grünen Flocken als Kupfersalz. Dieses löst er in alkoholischer Salzsäure, und fällt die Pininsäure wieder durch Hinzufügen des halben Gewichtes Wasser. Der indifferente Harzanteil ist ebenfalls in kaltem Alkohol löslich und findet sich nach Fällen des pininsauren Kupfers in der Lösung, aus welcher er durch Wasserzusatz ausgefällt werden kann. Der in kaltem Alkohol unlösliche Teil des Harzes besteht aus Sylvinsäure, gemischt mit kleinen Mengen Pininsäure. Durch wiederholtes Lösen des Gemisches in siedendem 72° Alkohol resultiert eine in schönen rhombischen Prismen kristallisierende Säure.

Unverdorben hat seine Methode bei verschiedenen Kolophoniumarten bekannter Provenienz angewendet. So konstatiert er, daß das käufliche Kolophonium, welches in Deutschland zum allergrößten Teile amerikanischer Herkunft ist, fast ausschließlich aus Pininsäure besteht. Die in seiner ersten Publikation (s. oben) erwähnten Salze des Kolophoniums des Handels, würden also alle als Salze der Pininsäure aufgefaßt werden können.

Aus französischem Kolophonium hingegen erhält er bei Zusatz von 75 % Alkohol in der Kälte einen öligen Brei eines Gemisches von Pinin- und Sylvinsäure. An der Luft kristallisierte die letztere Säure reichlich aus. Diese Säure scheint also unlöslicher zu sein als die Pininsäure. Auch reinigte Unverdorben die obigen

[1]) Jahresber. des polytechn. Instituts in Wien, I, 1824, S. 435.

[2]) Ann. de chim. et phys., 31, 1826, S. 108.

[3]) Journ. de pharm. 13, 1827, S. 6.

[4]) Trommsdorffs Neues Journal de Pharmacie, VIII, 1824, S. 21. Poggendorff Ann., VII, 311.

Sylvinsäurekristalle von der beigemischten Pininsäure durch fortgesetztes Auswaschen mit verdünntem Alkohol. Die reine Sylvinsäure bildete nur 15% des angewandten Kolophoniums.

Kolophonium aus Terebenthina veneta von Pinus Larix erwies sich als hauptsächlich aus Pininsäure bestehend, neben zirka 1/8 des Harzgewichts indifferenter Harzanteile. Das Kolophonium des Burgunderpechs von Abies excelsa lieferte ihm fast reine Pininsäure. Von Pinus silvestris unterscheidet er drei verschiedene Kolophoniumarten, die je nachdem Pinin- oder Sylvinsäure liefern.

Der erhärtete Galipot endlich von Pinus Abies enthält 40% Pininsäure, 20% Sylvinsäure und 30% eines dritten Körpers, der in Petroläther und Terpentinöl unlöslich ist, sich jedoch durch Kupferacetat ausfällen läßt. Daneben noch eine kleine Menge des indifferenten Harzkörpers.

Poggendorff[1]) bestreitet, daß die „acide abiétique" und „acide pinique" Baups mit Unverdorbens Sylvinsäure identisch sei, was letzterer auch selbst zugibt.

Cailliot[2]) versucht eine neue Systematisierung der Harzprodukte, indem er nur solche untersucht, die von Coniferen mit aufrecht stehenden Zapfen stammen, d. h. die Produkte von Abies excelsa, Abies pectinata und Abies balsamea. Er unterwirft die Terpentine der Wasserdampfdestillation und legt die resultierenden Kolophone seinen Untersuchungen zu Grunde. Er erschöpft das Kolophonium mit 86% Alkohol, bis ein in Alkohol und Petroläther unlöslicher, gegen Alkalien indifferenter Teil zurückbleibt. Cailliot nennt diesen Teil „sous-résine" oder „résinule". Die „résinules" der Abies excelsa und balsamea sind identisch, diejenigen der Abies pectinata zeigen einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt.

Die alkoholische Lösung verdampft er und behandelt den Rückstand mit einem Überschuß von Kaliumkarbonat. Das Kalisalz vermischt er mit 20—35 Teilen Wasser, wobei sich nach einiger Zeit ein kristallinischer Bodensatz abscheidet. Diese Kristalle, durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, sind in Alkohol und Petroläther löslich, gegen Alkalien indifferent. Dieser Harzanteil ist in allen drei Harzen identisch. Cailliot nennt ihn „abiétine".

Behandelt man die wässerige Lösung, aus welcher sich das „abiétine" abgeschieden hat, mit Salzsäure, so fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus, der durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Wiederfällen mit einer Säure gereinigt wird. Dieser Körper bildet mit Baryum ein unlösliches Salz, er konnte aber nicht kristallinisch erhalten werden. Diese Säure ist in allen drei Harzen dieselbe. Sie wurde Abietinsäure genannt. Sie bildet mit Alkalien wasserlösliche saure und neutrale Salze.

Er fand in den untersuchten Harzen folgende Verhältnisse:

	Ab. balsamea	Ab. pectinata	Ab. excelsa
Résinules	12%	10%	33%
Abiétine	18 „	18 „	10 „
Acide abiétique . .	70 „	72 „	57 „

[1]) Pogg. Ann. 11, 1827, S. 27.

[2]) Essai chimique sur la térebenthine des sapins à cône redressé. Thèse Straßb. 1830.

40*

Diese Abietinsäure ist aber mit derjenigen Baups nicht identisch.

Blanchet und Sell[1]) reinigen Kolophonium von Straßburger Terpentin durch Lösen in Äther und Fällen in Wasser, und unterwerfen das Produkt der Elementaranalyse.

Sie geben folgende Resultate an:

C = 80.04	79.27
H = 10.01	10.15

Für $C_{10}H_{19}O$ berechnet: C = 78.87 H = 10.62,

woraus sie schließen, daß das Kolophonium durch eine Sauerstoffanlagerung an das Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ entstehe.

Alle bisher vorgenommenen Elementaranalysen wurden mit mehr oder weniger gereinigtem Kolophonium gemacht, was die großen Differenzen in den Resultaten leicht erklärt.

Nun geht endlich Trommsdorff und mit ihm fast zu gleicher Zeit Liebig und Rose, an die Elementaranalyse der aus dem Kolophonium isolierten kristallinischen Substanzen.

Trommsdorff[2]) analysierte eine nach Unverdorbens Angaben hergestellte Sylvinsäure aus käuflichem Kolophonium (wahrscheinlich amerikanischem). Er reinigt die Kristalle von den anhaftenden Schmieren, welche sie gelb färben, durch Lösen in warmem 80% Alkohol. Durch Zusatz von Wasser fällt er sodann einen Teil der Sylvinsäure, der jedoch auch sämtliche Schmieren mit zu Boden reißt. Diese Operation wiederholte er einigemale und erhielt auf diese Weise schöne, farblose Kristalle.

Seine Analysen gaben folgende Resultate:

			im Mittel
C = 79.66	79.99	—	79.82 %
H = 9.82	9.79	9.84	9.82 %

Berechnet für $C_{10}H_{15}O$: C = 79.39 H = 10.02 %

Er stellt sich auch das Kupfersalz dieser Säure dar, indem er eine alkoholische Lösung derselben mit einer alkoholischen Kupferacetatlösung fällt. Die Analyse des Salzes führt ihn zu der vierfachen Formel, $C_{40}H_{60}O_4$.

Die Annahme eines Harzradikals $C_{10}H_{16}$ von Blanchet und Sell, an welches Kolophonium Sauerstoff anlagern würde, wird also durch obige Analyse bestritten, da das Harzradikal in diesem Falle nur $C_{10}H_{15}$ wäre.

Liebig[3]) analysierte eine Probe der Trommsdorffschen Sylvinsäure und gelangt zu übereinstimmenden Resultaten.

H. Rose[4]) analysierte auch Sylvinsäure, gibt aber nichts Bestimmtes an über deren Herkunft oder Gewinnungsweise. Seine Resultate differieren wenig von den obigen: C = 79.15 H = 9.93%.

Auf Grund der Analyse des Silber- und Bleisalzes der Sylvinsäure gelangt er zu demselben Resultate wie Trommsdorff.

---

[1]) Journ. Pharm., 20, 1834, 229.

[2]) Lieb. Annal., 13, 1835, S. 169.

[3]) Lieb. Ann., 13, 1835, S. 174.

[4]) Lieb. Ann., 13, 1835, S. 174.

Er stellt sich sodann Pininsäure dar, analysiert deren Bleisalz und findet, daß dasselbe eine analoge Zusammensetzung besitzt wie dasjenige der Sylvinsäure. Daraus folgert er: Die Sylvinsäure und die Pininsäure besitzen dieselbe prozentualische Zusammensetzung.

Wie schon erwähnt, unterläßt Rose leider jegliche Angabe über die Provenienz seiner analysierten Säuren, welcher Umstand den kritischen Wert dieser Arbeit sehr herabmindert.

In einer späteren Arbeit analysiert Rose[1]) die Sylvinsäure, die er nach den Methoden von Unverdorben und Trommsdorff sorgfältig gereinigt hat, noch einmal, und gelangt wieder zu gleichen Resultaten. Er unterzieht auch den amorphen Teil des Kolophoniums der Analyse und findet für ihn dieselbe Zusammensetzung wie für den kristallinischen. Er bemerkt im weiteren, daß eine alkoholische Lösung von Kolophonium, die längere Zeit gestanden hat, ihre Zusammensetzung und Kristallisierfähigkeit ändert.

Er hielt übrigens auch anfangs das Kolophonium, wie Sell und Blanchet, für ein Oxydationsprodukt des Terpentinöls, und seine erste Formel, die er aufstellte, entsprach derjenigen der beiden obengenannten, d. h. $C_{10}H_{16}O \times 4 = C_{40}H_{64}O_4$.

Später ließ er aber diese Formel fallen und akzeptierte die Trommsdorffsche $C_{40}H_{60}O_4$.

Laurent[2]) publiziert in einer ersten Arbeit einige Analysenzahlen von Sylvinsäure, die er nach Unverdorbens Methode aus einem Terpentin, dessen Ursprung er nicht angibt, und ebenso Resultate einer Pininsäure, die er erhalten hat durch Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung eines dicken Terpentins (?).

Er findet für

	Sylvinsäure		Pininsäure
C =	79.58	79.50	79.13 %
H =	9.91	9.90	9.73 %

Auch er nimmt, gestützt auf diese beiden Daten, für beide Säuren die Formel $C_{40}H_{60}O_4$ an.

Zwei Jahre später veröffentlicht derselbe Forscher eine neue Arbeit,[3]) die auf der Analyse der Produkte von bestimmter Herkunft basiert. Er behauptet, man werde, wenn man die Terpentine der einzelnen Fichtenarten untersuche, in den meisten Fällen verschiedene Säuren finden. Bis dahin hatte man ziemlich allgemein die kristallisierende Säure des Kolophoniums, ungeachtet dessen Herkunft, als Sylvinsäure bezeichnet.

Im Straßburger Terpentin hatte Cailliot eine neue Säure zu entdecken geglaubt, die er Abietinsäure nannte. (Spätere Forscher halten die Abietinsäure für ein Gemisch von Pinin- und Sylvinsäure.) Laurent glaubt nun, diese Abietinsäure sei ein für den Straßburger Terpentin charakteristischer Körper.

Er analysiert vorerst Bordeaux-Kolophonium, das er pulvert und mit kaltem Alkohol erschöpft; den Rückstand löst er in kochendem Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich kristallinische, blendend weiße Krusten ab, die bei 125° schmelzen. Laurent nennt diese neue Säure mit Bezug auf die Stammpflanze Pinus maritima, Pimarsäure.

Die Elementaranalyse ergibt folgende Prozentzahlen: C = 79.65 H = 9.72 %.

[1]) Pogg. Ann. 53, S. 374, (1841); 33, S. 33, (1837); 46, S. 322; 48, S. 61; 49, S. 219.

[2]) Ann. de chim. et phys. (2), T. 65, 1837, p. 325.

[3]) Ann. chim. phys. (2) 72 1839, p. 383.

Mit Hilfe des amorphen Bleisalzes, das er durch Fällen der alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung gewinnt, gelangt er zu der alten Trommsdorffschen Sylvinsäureformel $C_{40}H_{60}O_4$.

Durch die folgenden Versuche glaubt Laurent eine natürliche Erklärung der bis jetzt gefundenen Säuren gefunden zu haben. Nach ihm würde die Pimarsäure bei geeigneter Behandlung in Sylvinsäure und Pininsäure übergehen, und somit war also für ihn die ganze Frage der verschiedenen Harzsäuren befriedigend gelöst. Dabei wurde natürlich seine erste Hypothese, daß eine jede Coniferenart andere Harzsäuren liefere, hinfällig, denn im Grunde lieferten sie also sämtlich Pimarsäure, die bei der Herstellung des Kolophoniums und durch andere Einflüsse modifiziert würde.

Er destillierte nämlich seine Pimarsäure im Vakuum, wobei ein festes, gelbliches, kolophonähnliches Harz überging. Dieses kristallisierte aus kochendem Alkohol beim Erkalten in dreieckigen Blättchen. Er nennt diese Säure Pyromarsäure. Sie bildet ein in langen Nadeln kristallisierendes Bleisalz.

Die Elementaranalyse liefert der Pimarsäure analoge Resultate: C = 79.9 H = 9.9 %.

Dazu bemerkt er, er hätte in einem Handelskolophonium von unbekannter Herkunft auch diese Pyromarsäure in großen Mengen gefunden. Er schließt daraus, die Pyromarsäure sei wahrscheinlich ein Produkt einer bestimmten Fichtenart.

Laurent[1]) schreibt später über diese Säure, er habe sie mit einem Muster Sylvinsäure, das er von Mitscherlich erhalten hatte, verglichen und wie letzterer auch gefunden, daß die beiden Säuren in allen Beziehungen übereinstimmten, daß also Pyromarsäure mit Sylvinsäure identisch sei. Laurent macht auch die Bemerkung, daß sich die kristallisierte Pimarsäure an Licht und Luft bedeutend verändere. Sie wird gelblich, die alkoholische Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten keine Kristalle, sondern eine braune sirupartige Schmiere. Läßt man die alkoholische Lösung kristallisieren, so lösen sich die gebildeten Krusten schwer in Alkohol. Die Pyromarsäure (Sylvinsäure) zeigt unter den gleichen Bedingungen keine Veränderungen, auch geschmolzene Pimarsäure zeigt sie nicht.

Die Analyse dieser so erhaltenen amorphen Säure ergibt wieder den obigen analoge Werte: C = 79.05 H = 9.6 %.

Laurent nennt sie amorphe Pimarsäure.

Schließlich hält Laurent[2]) die Möglichkeit für naheliegend, daß diese amorphe Pimarsäure mit der Pininsäure, die nach Unverdorben amorph ist, identisch sei.

Baup nennt eine aus französischem Kolophonium in dreieckigen Blättchen kristallisierende Säure Pininsäure.

In der Bezeichnung dieser Harzprodukte herrschte also damals bedeutende Konfusion.

Dem System Laurents, das an und für sich ja sehr plausibel wäre, tritt nun Siewert[3]) mit bestimmten Daten entgegen.

Er vergleicht die Sylvin- und die Pimarsäure und findet für erstere den Schmelzpunkt bei 162°, für letztere bei 155°. Das spezifische Gewicht bei 18°

---

[1]) Ann. de chim. et de phys., 3. Sér., XXII, 1848, 460.

[2]) Ann. de chim. et de phys., 3. sér., XXII, 1848, S. 401.

[3]) Zeitschr. für die ges. Naturwissenschaften, XIV (1859), S. 311.

für die Sylvinsäure = 1.1011 und für die Pimarsäure = 1.1047. Die Sylvinsäure kristallisiert klinorhombisch, die Pimarsäure quadratisch. Beide drehen das polarisierte Licht nach links, die Sylvinsäure mehr als die Pimarsäure.

Die Elementaranalyse gibt jedoch für beide dieselben Werte:

	Sylvinsäure	Pimarsäure
C =	79.14	79.02 %
H =	9.75	9.87 %

Die beiden Säuren sind also isomer aber nicht identisch und haben die Formel $C_{40}H_{60}O_4$ (resp. $C_{20}H_{30}O_2$).

Maly[1]) stellt sich aus amerikanischem Kolophonium auf ähnliche Weise wie sich Unverdorben seine Sylvinsäure bereitete, ein kristallinisches Produkt dar. Er behandelt nämlich das zerkleinerte Kolophonium mit 70% Alkohol mehrere Male, indem er die erhaltene Lösung abgießt. Den Rückstand löst er sodann in siedendem 90% Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. Den harzigen Niederschlag, den er auf diese Weise erhält, überläßt er einige Wochen sich selbst, wobei er sich in ein Gemenge von kleinen Kristallen und einer braunen harzigen Schmiere verwandelt. Von letzterer befreit man die Kristalle durch längeres Auswaschen mit starkem kaltem Alkohol. Die gereinigten Kristalle schmelzen bei 185° und geben saure Reaktion. Maly nennt sie Abietinsäure.

Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

C =	78.62	—	78.54 %
H =	9.84	9.59	9.72 %

$C_{44}H_{64}O_5$ verlangt: C = 78.50 H = 9.61. %

Die Differenz zwischen diesen Zahlen und denen die Trommsdorff, Liebig, Rose usw. für ihre Sylvinsäure angeben, ist ziemlich gering, so daß man begreift, daß Maly die Sylvinsäure mit seiner Abietinsäure identifizierte und die Formel $C_{40}H_{60}O_4$ als falsch verwarf. Übrigens macht Maly darauf aufmerksam, daß z. B. Siewert, der für seine Abietinsäure die Trommsdorffsche Formel annimmt, diese Säure durch Umkristallisation aus mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol reinigte. Maly findet es naheliegend, daß die Schwefelsäure Veränderungen der Säuren hervorrufen könne und erhärtet seine Annahme dadurch, daß er die alkoholische Lösung, statt mit Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure fällt. Die resultierende Säure entsprach denn auch derjenigen Siewerts vollständig.

Auch in einer späteren Arbeit bestätigt Maly[2]) seine obigen Angaben und berichtet über Salzbildungen der Abietinsäure mit K, Na, NH_4, Ca, Ba, Mg, Al, Zn, Cu, Ag. Alle Salze waren neutral, nur das mit Mg war sauer. Er erhielt aus dem amerikanischen Kolophonium 80% Abietinsäure.

Weitere analoge Untersuchungen am Kolophonium von Pinus Abies und von Pinus Larix lieferten ihm ebenfalls beträchtliche Ausbeuten an Abietinsäure.

Maly bezeichnet deshalb die Abietinsäure als charakteristisches Produkt der Kolophone der verschiedenen Arten von Abietineen. Er scheint also mit der Ansicht Laurents, daß jede Coniferenart besondere und charakteristische Produkte liefere, nicht einverstanden zu sein, geht also eher wieder einen Schritt rückwärts.

Dagegen macht er die Beobachtung, daß aus konzentriertem Alkohol keine kristallinischen Ausscheidungen erfolgen, selbst nicht nach monatelangem Stehen.

[1]) Sitzungsb. d. k. Akad. d. Wiss., Wien. XLIV, 1861, S. 121.

[2]) Lieb. Ann., CXXIX, 1864, 98.

Nimmt man aber verdünnten, d. h. wasserhaltigen Alkohol, so erfolgt die Abietinsäurebildung sehr prompt. Er zieht aus diesem Verhalten den Schluß, daß das Kolophonium ein Abietinsäureanhydrid enthalte, von der Formel $C_{44}H_{62}O_4$ und daß erst durch Wasseraufnahme $C_{44}H_{64}O_5$ entstehe. Den Hauptanteil des Kolophoniums der Abietineen bilde also Abietinsäureanhydrid. Einen Beweis für diese Annahme sollen die an den Tannen oder Fichten austretenden Harztropfen bilden, die sich an regnerischen Tagen in kristallinische Massen verwandeln.

Zur weitern Stütze dieser Hypothese analysiert Maly noch das Kolophonium von Pinus Larix und Pinus Abies.

Seine Resultate stimmen nicht schlecht auf seine Formel des Abietinsäureanhydrids.

Er findet im Mittel C = 80.23 H = 9.87 %.

$C_{44}H_{62}O_4$ verlangt C = 80.66 H = 9.57 %.

Die Harzsäuren der älteren Autoren sind nach ihm entweder unreine Abietinsäureanhydride oder unreine Abietinsäure. Diese Ansicht würde mit derjenigen Laurents in Einklang zu bringen sein, nur nimmt dieser doch noch Modifikationen für möglich an, die die Säure veränderten, während Maly sie einfach als unrein bezeichnet, welche Ansicht er später allerdings als unrichtig selbst verwirft.

Flückiger[1]) widmet sich auch der Untersuchung von amerikanischem Kolophonium. Er spricht dem durch Schmelzen entwässerten Kolophonium jede kristallinische Struktur ab, dasselbe ist optisch inaktiv, seine Lösung in absolutem Alkohol hat nicht saure Reaktion. Pulverisiert man hingegen dieses Kolophonium und schüttelt man es mit Wasser von 60—80°, so verwandelt es sich im Verlaufe einiger Wochen in eine kristallinische Masse. Verwendet man statt Wasser Alkohol von 70 %, so geht diese Umwandlung in Kristalle viel schneller vor sich. Diese Kristalle drehen nun das polarisierte Licht und zeigen saure Reaktion. Durch obige Behandlung nimmt das Kolophon an Gewicht zu, so daß dieser Vorgang auf eine Wasseranlagerung zurückzuführen wäre.

Flückiger nimmt an, daß die auf diese Weise erhaltene Säure mit Malys Abietinsäure identisch sei und daß das Kolophon zum größten Teil aus Abietinsäureanhydrid bestehe. Insofern stimmen also Flückiger und Maly miteinander überein.

Was die Generalisierung des Vorkommens von Abietinsäureanhydrid, resp. von Abietinsäure in allen Terpentinen der Abietineen, wie es Maly voraussetzt, anbelangt, so schränkt Flückiger dieses allgemeine Vorkommen schon etwas ein. Er sagt nur, die Kolophone der meisten Terpentine verhalten sich wie oben angegeben, hingegen scheinen der venetianische Terpentin und der Kanada-Balsam hiervon eine Ausnahme zu machen.

Er macht, wie schon frühere Autoren auch, die Beobachtungen, daß durch längeres Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung die Abietinsäure leicht wieder amorph wird, und daß Kolophonium sehr leicht übersättigte alkoholische Lösungen gibt, aus welchen die Abietinsäure sehr schwer zu isolieren ist.

Auf diese Eigenschaften der Säure stützt er eine neue Darstellungsmethode der Abietinsäure, indem er das grob gepulverte Kolophon mehrere Stunden mit dem doppelten Gewichte 70 % Alkohols bei 50—60° digeriert. Wenn man verhütet, daß das Pulver zusammenbackt, erhält man es bald sandartig; alsdann steigert man ein wenig die Temperatur. Nach dem Erkalten gießt man den Alkohol ab, und

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, CI, 1867, S. 235.

zurück bleibt eine von allen amorphen Bestandteilen befreite Kristallmasse, die man durch Umkristallisieren aus 70% Alkohol reinigt. Die erhaltenen Kristalle bilden dreieckige Blättchen, die bis 5 mm lang werden können; der spitze Winkel mißt 45°. Bei 120° beginnen sie weich zu werden, bei 135° zu schmelzen und bei 150° sind sie vollständig flüssig.

Eine andere Methode der Isolierung der Abietinsäure ist nach Flückiger folgende: Man leitet durch eine Lösung von Kolophonium im siebenfachen seines Gewichtes 70% Alkohol einen Strom trockenen Salzsäuregases. Die Abietinsäure fällt rein weiß aus.

Eine andere Säure (vielleicht Pimarsäure) erhält er, wenn er Kolophonium mit einem Gemische von Alkohol und Schwefelsäure auf die oben angegebene Weise digeriert.

Andererseits analysiert Flückiger Galipot von Bordeaux, indem er auf die oben beschriebene Weise Pimarsäure daraus isoliert. Im Gegensatz zum amerikanischen Kolophonium erscheint der durch Erwärmen ganz von Wasser und Öl befreite Galipot durch und durch kristallinisch. Die Kristalle sind lange, rechtwinklige Tafeln, welche keineswegs den Kristallen mit gebogenen Seitenflächen der Schweizerterpentine, noch den dreieckigen der Abietinsäure ähnlich sehen.

Im übrigen differieren die Pimar- und die Abietinsäure in ihrer verschiedenen Löslichkeit in 40% Alkohol: Bei 12° löst sich die erstere in 9.8 Teilen, die letztere in 6.7 Teilen Alkohol.

Flückiger zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse. Entgegen Malys Ansicht sind Abietin- und Pimarsäure zwei verschiedene Körper. Bis jetzt habe er die Abietinsäure nur aus amerikanischem Kolophonium isolieren können und niemals z. B. aus den Kolophonen der Schweizer Abietineen. Es ist also unrichtig, daß die Abietinsäure ein gemeinschaftliches Produkt der Kolophone der Abietineen ist. Damit widerlegt Flückiger einen großen Teil von Malys Untersuchungen.

Emmerling[1]) analysierte an Hand von Flückigers Untersuchungen die entstehende Abietinsäure, und zwar sowohl diejenige, die nach der Digestions-, wie auch die, welche nach der Salzsäuremethode entsteht, und findet, daß beide identisch sind, und zwar mit Malys Formel $C_{44}H_{64}O_5$ übereinstimmen.

Inzwischen hatte sich Duvernoy[2]) an die entsprechende Untersuchung der Pimarsäure gemacht. Er stellt sich dieselbe dar nach der Methode von Laurent (s. dort), indem er von Galipot „des Landes" ausgeht. Er erhält die Säure als weiße, körnige Krusten. Nach zwei Umkristallisationen sind sie völlig farblos und schmelzen sodann bei 149°.

Er erhält folgende Analysenzahlen:		Berechnet für $C_{40}H_{60}O_4$	$C_{44}H_{64}O_5$
C = 79.23	79.12	77.39	78.5 %
H = 9.95	10.00	10.02	9.61 %

was wieder mit Laurents Formel $C_{40}H_{60}O_4$ (resp. $C_{20}H_{30}O_2$) übereinstimmen würde. Auch die Analyse der Salze würde für die obige Formel sprechen. Er stellte das Na-, K-, NH_4-, Ag-, Mg-, Sr-, Ca-, Ba- und Pb-Salz der Pimarsäure dar. Das Pb-Salz ist entgegen den Ansichten von Laurent und Siewert aus Äther kristallisierbar.

[1]) Ber. d. chem. Ges., 12, 1441.

[2]) Lieb. Ann., CXLVIII, 1868, S. 143.

Die Destillation der Pimarsäure im Vakuum liefert ein durchsichtiges Harz, das denselben Schmelzpunkt besitzt, wie die aus Kolophonium isolierte Sylvinsäure (?), nämlich 129°. Es ist also wahrscheinlich, daß, wie Laurent annimmt, die Sylvinsäure das Produkt einer Veränderung der Pimarsäure, durch die Einwirkung der Hitze hervorgerufen, sei.

Auf diese Arbeit, die der seinigen mehr oder weniger widerspricht, antwortet Maly[1], indem er für seine Formel der Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_5$ eintritt, nachdem er sich durch verschiedene Salzanalysen (Ag-, Ba-, Zn-Salz) von der Richtigkeit derselben überzeugt hat. Hingegen gibt er zu, daß im amerikanischen Kolophonium eine kleine Menge einer Säure der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ vorkomme, und daß der Galipot oder das Kolophonium des Departement des Landes hauptsächlich aus Pimarsäure, die auch obiger Formel entspreche, bestehe.

Von diesem Punkte an beginnt sich endlich der verworrene Knäuel der verschiedensten Behauptungen, Namen usw., der die Identifizierung und Charakterisierung der einzelnen Bestandteile der Kolophone so sehr hinderte, zu lösen. Wir sehen nun schon bedeutend klarer vorwärts auf dem vorgezeichneten Wege, der dahin führt, nur Produkte ganz bestimmter Herkunft zur Analyse herbeizuziehen.

So untersucht Dietrich[2]) amerikanisches Kolophonium, Galipot von Pinus maritima und Bordeaux-Kolophonium.

Der von dieser Spezialisierung erwartete Erfolg blieb denn auch nicht aus. Nach langen vergeblichen Bemühungen, aus dem amerikanischen Kolophonium eine reine, von amorphen, schmierigen Beimengungen reine Säure zu erhalten, gelangte er endlich mit Hilfe der Zentrifuge zum Ziele. Alle Methoden, die Maly, Flückiger, Emmerling u. a. angegeben haben, führten ihn zu keinem befriedigenden Resultate. Das Produkt war nie ganz weiß, d. h. nie frei von allem amorphen Harzanteil. Er bereitet sich seine Säuren durch 48stündige Maceration der Harze mit 75% Alkohol. Dann mischt er die ganze Masse gleichmäßig und bringt sie in einen Zentrifugierapparat. Beim Schleudern tritt zuerst der Alkohol aus und sodann die harzige Schmiere. Wenn dieses Verfahren noch einigemal wiederholt wird, hat er die reine Säure, die er alsdann analysiert.

Zu diesem Behufe trocknet er die Säuren zuerst 24 Stunden lang auf 100° und sodann im Vakuum über Schwefelsäure.

Er findet:

					Mittel
C =	79.51	79.70	79.01	79.07	79.32%
H =	9.65	9.70	9.62	9.58	9.63%

Die Ähnlichkeit dieser Zahlen mit denen, die Rose, Trommsdorff, Liebig usw. bei ihrer „Sylvinsäure" erhielten, lassen es als naheliegend erscheinen, daß Maly recht hat, wenn er behauptet, Abietinsäure und Sylvinsäure seien identisch.

Die Analysenzahlen Malys sind allerdings für C um zirka 0.6% tiefer als diejenigen Dietrichs. Der letztere erklärt diesen Umstand damit, daß Maly mit nicht genügend reinen Substanzen gearbeitet habe.

Er stellt aber eine neue Formel auf, die besser zu den erhaltenen Analysenresultaten paßt, als diejenige von Trommsdorff und Laurent oder von Maly.

Trommsdorff und Laurent formulieren $C_{40}H_{60}O_4$, was folgende Werte verlangt C = 79.39 H = 10.02%.

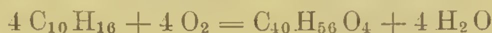
[1]) Lieb. Ann., CXLIX, 1869, 233; CLXI, 1872, 115.

[2]) Diss. Bern 1883.

Die Formel Malys $C_{44}H_{64}O_5$ verlangt $C = 78.50$ $H = 9.61\%$.

Dietrich findet nun, daß die Formel $C_{40}H_{56}O_4$, die $C = 79.93$ $H = 9.42\%$. erheischt, besser zu seinen Resultaten paßt, wenigstens was den Wasserstoff anbelangt.

Nach ihm wird sich die Abietinsäure vom Terpentinöl ableiten lassen durch Annahme einer Oxydation bei gleichzeitigem Wasseraustritt.



$$4\,C_{10}H_{16} + 4\,O_2 = C_{40}H_{56}O_4 + 4\,H_2O$$

Durch Digestion in 70% Alkohol und nachherigem Umkristallisieren des Rückstandes stellte sich Dietrich dann auch Pimarsäure aus Bordeaux-Kolophonium dar.

Währenddem die Abietinsäure in glänzenden Blättchen kristallisierte, die bei 152° erweichten und bei 165° vollständig geschmolzen waren, kristallisiert die Pimarsäure in weißen höckerigen Krusten, die bei 145° erweichen und bei 148° völlig flüssig sind. Diese Säure über Schwefelsäure getrocknet, ergab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

C = 78.64	78.53%
H = 9.87	9.86%

Aus Galipot, den er analog wie oben das amerikanische Kolophonium behandelte, erhielt er eine Pimarsäure, die äußerlich derjenigen des Bordeaux-Kolophoniums sehr ähnlich sieht, jedoch differieren die Werte der Elementaranalyse um zirka 1%. Er findet

C = 79.49	79.43%
H = 9.65	9.62%

Laurent fand für seine Pimarsäure: $C = 79.65$ $H = 9.72$.

Dietrich versucht keine Erklärung der relativ großen Differenz der Analysenresultate seiner Pimarsäuren anzugeben und formuliert dieselben vielmehr wie die Abietinsäure, d. h. $C_{40}H_{56}O_4$. Er bezeichnet die beiden Säuren als isomer. Sie differieren, wie angegeben, in den Schmelzpunkten. Beide drehen links, Pimarsäure stärker als Abietinsäure.

Dietrich versucht noch die Frage zu lösen, ob wirklich, wie ältere Autoren behaupten, das amerikanische Kolophonium hauptsächlich aus Abietinsäureanhydrid besteht. Er löst zu dem Zwecke Kolophonium in Äther, filtriert die Lösung, zieht den Äther ab und läßt den gepulverten Rückstand einige Tage zur Verjagung der letzten Spuren Äthers bei 55° stehen.

Die Analyse des so gereinigten Kolophoniums ergab:

				Mittel
C = 74.45	74.65	74.48	74.96	74.83%
H = 8.96	8.77	8.74	8.91	8.84%

Daraus ist ersichtlich, daß das Kolophonium weniger C enthält als die Abietinsäure. Diese kann also nicht dessen Anhydrid sein. Dietrich nimmt an, daß die viel höheren Prozentzahlen, die Maly gefunden hatte, vielleicht einem kleinen Rest von Terpentinöl zuzuschreiben seien.

Ein analoger Versuch, den Dietrich mit dem Bordeaux-Kolophonium machte und der sehr ähnliche Resultate ergab, beweist, daß auch das Bordeaux-Kolophonium nicht das Anhydrid der Pimarsäure ist.

Liebermann[1]) bearbeitet die beiden kristallinischen Säuren, die aus dem amerikanischen und dem französischen Kolophonium gewonnen werden. Er nennt

[1]) Ber. d. chem. Ges. 17, 1884, S. 1884.

die Säure des amerikanischen Kolophoniums nach der alten Weise Sylvinsäure und findet, daß diese mit Malys Abietinsäure identisch sein müsse und daß die bestehenden Differenzen auf einen mehr oder weniger hohen Reinheitsgrad zurückzuführen seien. So ist nach ihm die Differenz der Schmelzpunkte kein Grund dafür, daß die Säuren nicht identisch seien. Alle diese Harzprodukte erweichen nach und nach, bevor sie flüssig werden, was eine große Unsicherheit in der Bestimmung des genauen Schmelzpunktes mit sich bringt, so daß die Differenzen in vielen Fällen von äußeren Umständen hervorgerufen werden. Die Pimarsäure aus Galipot ist nach Liebermann ein Isomeres der Sylvinsäure. Sie differiert bei gleicher prozentualer Zusammensetzung von ihr in ihrer Löslichkeit, ihrem Schmelzpunkt, ihrem Drehungsvermögen und ihrer Kristallform. Diese Arbeit Liebermanns wird bald durch eine Arbeit von S. Haller[1]) ergänzt. Dieser arbeitet auch mit Sylvin- und Pimarsäure, ausgehend von amerikanischem Kolophonium und von Galipot. Er reinigt die beiden Säuren, indem er sie in 3% Sodalösung löst und die Natriumsalze sodann mit verdünnten Säuren wieder zersetzt und die freien Harzsäuren, die flockig ausfallen, trocknet und aus Alkohol umkristallisiert, indem er die alkoholische Lösung erwärmt und dann Wasser zusetzt, bis eben eine Trübung eintritt. Die Pimarsäure kristallisiert in Krusten, die Sylvinsäure in glänzenden, dreieckigen Blättchen.

Zur Analyse trocknet er die Pimarsäure bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum, die Sylvinsäure bei 100°.

Die Analyse ergibt:

	Pimarsäure		Sylvinsäure	
C =	78.47	78.62	78.85	78.65%
H =	9.41	9.62	9.78	9.62%

Da die Resultate sehr nahe beieinander liegen, nimmt auch Haller an, daß die Säuren Isomere seien. Die Schmelzpunkte findet auch er, selbst nach vielen Umkristallisationen, nicht scharf. Pimarsäure erweicht bei 120° und schmilzt bei 149°, Sylvinsäure erweicht bei 145° und schmilzt bei 161—162°. Dann ist die Pimarsäure optisch inaktiv, während die Sylvinsäure links dreht.

Zu demselben Schlusse wie Haller, nämlich, daß Pimar- und Sylvinsäure zwar isomer, aber nicht identisch seien, kommt Ducommun[2]), der darauf ausgeht, zu ermitteln, welche der beiden Säuren die hauptsächlichsten Fichten- und Tannenarten liefern. So findet er im Kolophonium der Weymutskiefer (Pinus Strobus) zirka 15% Abietinsäure; im Burgunderpech, das Pinus Abies (Abies excelsa) liefert, zirka 5% Abietinsäure; im Kolophonium der Weißtanne (Abies pectinata) eine kristallisierende Säure, die aber wegen zu geringer Ausbeute nicht analysiert werden konnte. Das Kolophon von Larix europæa liefert ihm überhaupt kein kristallisierendes Produkt. Das Kolophonium der Fichte (Pinus silvestris) ergab ihm verschiedene Resultate, je nach dem Teil des Baumes, von dem es stammt. Das der Wurzel liefert Abietinsäure und das des Stammes Pimarsäure.

Alle die bisher erwähnten Autoren sind in dem einen Punkte, daß das Kolophon aus einer Säure bestehe, und zwar das amerikanische aus Abietinsäure und das französische Kolophonium aus Pimarsäure, so ziemlich einig. Differenzen treten hauptsächlich noch auf über die prozentuale Zusammensetzung der beiden Säuren und über ihr Verhältnis zu einander (ob isomer oder gar identisch).

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 18, 1885, S. 2165.

[2]) Diss. Bern 1885.

Währenddem hatten sich andere Forscher an die Untersuchung der Eigenschaften der einzelnen Säuren gemacht. Wir treffen auf größere Arbeiten, die die eine oder die andere oder beide Säuren zugleich behandeln.

So studiert Cailliot[1]) die Pimarsäure, die er sich aus Galipot herstellt. Sie schmilzt bei 125° und bildet feste Schuppen, stark linksdrehend.

Obige Bedingungen treten nur ein, wenn man unter dem Siedepunkt in Alkohol löst und rasch abkühlt. Siedet man in Alkohol und kühlt langsam ab, so gibt es feste Krusten, bei denen nach jeder Umkristallisation der Schmelzpunkt steigt und das Drehungsvermögen abnimmt. Nach längerem Kochen mit Alkohol löst dieser, erkaltet, einen Teil der Krusten leicht, den andern schwer.

1. Schwerlöslicher Teil, kristallisiert in rechtwinkligen Tafeln, Schmelzpunkt über 200°, rechtsdrehend = Dextropimarsäure.
2. Leichtlöslicher Teil, kristallisiert in derben Tafeln, halbelliptisch mit rechtwinkliger Basis, Schmelzpunkt 145°, linksdrehend = Pyromarsäure (von Laurent bei der Destillation im Vakuum der Pimarsäure erhalten).
3. Übergangsprodukte zwischen den beiden. Gleich wie Alkohol wirken hier Essigäther, Chloroform, Benzol, CS_2.

Bruylants[2]) stellt sich Pimarsäure aus Galipot dar, und findet aus dem Na-Salz die Formel der Säure $C_{20}H_{30}O_2$ (wie Laurent, Siewert, Duvernoy).

Nach Valente[3]) enthält Kolophonium jeglicher Herkunft nur eine gut charakterisierte Säure: Sylvinsäure. Er geht von einem unbestimmten Handelsprodukt aus. Schmelzpunkt der Säure 160°. In Na_2CO_3 gelöst und wieder gefällt, gibt sie einen Schmelzpunkt von 146—148°. Rechtsdrehend. Formel: $C_{20}H_{30}O_2$.

C = 79.69	79.47	79.22 %
H = 10.00	9.85	10.00 %[4])

Vesterberg[5]) erhielt Pimarsäure aus Galipot „des Landes" vom Schmelzpunkt 130—140°, linksdrehend. Die Reinigung erfolgte durch Abscheiden aus dem Na-Salz und öfteres Umkristallisieren. Letzteres erhöht den Schmelzpunkt auf 210—211°. So bildet sie Lamellen oder orthorhombische Tafeln, war rechtsdrehend = Dextropimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$. Sie gibt kristallisierende Salze. Die Elementaranalyse ergibt:

C = 79.28	79.29 %
H = 9.96	10.64 %

Destilliert unzersetzt im Vakuum.

In der Mutterlauge dieser Säure findet er lange, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 140—150°. Sie sind linksdrehend = Lævopimarsäure. $C_{20}H_{30}O_2$.

C = 79.29 %
H = 10.16 %

(Die Pyromarsäure von Cailliot (s. d.) ist wahrscheinlich ein Gemisch dieser beiden.)

Er findet aus dem Na-Salz noch eine Säure, die ein amorphes Pb-Salz bildet und schwach links dreht. (Vielleicht Pimarsäure Hallers.)

[1]) Bull. de la soc. chim., 21, 1874, S. 387.
[2]) Bull. de l'acad. de Bel., 2 sér., 41, 1876, S. 539, 42, 1876. S. 370.
[3]) Atti della R. acad. dei Lincei, 4a ser., I, 1884, S. 13.
[4]) Es handelt sich hier offenbar um Pimarsäure.
[5]) Ber. d. chem. Ges., 18, 1885, S. 3331. 19, 1886, S. 2167. 20, 1887, S. 3248.

Alle bis jetzt unter dem Namen Pimarsäure beschriebenen Substanzen sind nach Vesterberg eine Mischung dieser drei obigen Säuren.

Rimbach[1]) kommt von amerikanischem Kolophon ausgehend zu denselben Resultaten wie Vesterberg mit seiner Dextropimarsäure. Wenn die Herkunft seines Kolophoniums wirklich authentisch ist, muß angenommen werden, daß eine der 2 oder 3 Pinusarten, die das amerikanische Kolophonium liefern, einen dem französischen ähnlich zusammengesetzten Terpentin besitzt.

Emmerling[2]) analysierte Abietinsäure, die er aus amerikanischem Kolophonium nach Malys Methode gewann. Nur gebrauchte er statt Alkohol konzentrierte warme Essigsäure zum Kristallisieren. Dadurch setzt sich die Säure in derben Krusten ab. Wird wieder in Alkohol gelöst, so fallen bei Wasserzusatz und Umrühren kleine kristallinische Büschel aus, die bei 139° schmelzen. Die Kristalle sind gleichseitige Dreiecke. Der Autor hat auch über das Ammonsalz, das er mit Salzsäure zersetzte, Abietinsäure dargestellt, die allerdings flockig ausfiel und getrocknet ein amorphes, weißes Pulver bildete. Schließlich hat Emmerling auch nach Flückigers „Salzsäure-Methode“ Abietinsäure dargestellt.

Er analysiert je ein Muster der nach den drei verschiedenen Arten dargestellten Säuren:

	I	II	III
C =	78.74	78.62	78.42 %
H =	9.68	9.59	9.64 %

Alle drei Säuren verhalten sich gleich. Emmerling gibt ihnen die Formel $C_{44}H_{64}O_5$, die berechnet folgende Werte verlangt: C = 78.50, H = 9.61 %.

Der Autor versucht in der Abietinsäure Hydroxylgruppen durch Acetylierung im Rohr mit Acetylchlorid nachzuweisen. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 160° erhält er ölige Produkte, deren Reinigung unmöglich ist, weshalb er sie auch nicht analysiert. Er beschränkt sich darauf, nachzuweisen, daß sie unter dem Einflusse von Alkalien in der Siedehitze Acetate bilden.

Durch Einwirkung von Jod- oder Chlorwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre bei 145° geht die Abietinsäure in eine bräunliche, spröde, an Kolophon erinnernde Masse über. Daraus schließt nun Emmerling, die Halogenwasserstoffsäuren spielten hier eine wasserentziehende Rolle und verwandelten auf diese Weise die Abietinsäure durch Wasserentzug in Kolophonium zurück. Kolophonium ist also das Anhydrid der Abietinsäure. So wäre also Emmerling wieder auf dem Standpunkte Malys u. a. angelangt, sowohl was seine Abietinsäureformel, als auch was die Annahme des Abietinsäureanhydrids im Kolophonium anbelangt.

Der quantitative Nachweis der Unrichtigkeit dieser Behauptung erfolgte, wie oben bemerkt, durch Dietrich vier Jahre später.

Wohl einen der eingehendsten Beiträge zur Kenntnis und zur Charakterisierung der Abietinsäure lieferte Mach[3]). Er sucht in erster Linie den Kampf, der um die Abietinsäureformel entbrannt war, zu entscheiden. Er stellt sich seine Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium nach Maly dar. Nach zirka 30 Umkristallisationen aus Methylalkohol erhält er endlich ein sehr reines Produkt, das

[1]) Ber. der d. pharm. Ges., VI, 1896, S. 61.
[2]) Ber. d. chem. Ges., XII, 1879, 1441.
[3]) Monatsh. für Chemie, 14, 1893, S. 186.
„ „ „ 15, 1894, S. 627.

im triklinischen System kristallisiert und zwischen 153 und 154° schmilzt; allerdings beginnt es schon bei 148° zu sintern. Auch nach der Flückigerschen „Salzsäure-Methode" resultiert ein identisches Produkt. Hingegen zeigt Mach, daß eine nach Malys Vorschrift hergestellte Säure, die aber nur dreimal umkristallisiert worden ist, schon bei 139—140° schmilzt und bei der Analyse einen schwächeren C-Gehalt als die andern Säureproben (78.22%) ergibt. Es ist nun sehr naheliegend, die geringeren C-Werte in den Analysen früherer Autoren auf zu wenig hohen Reinheitsgrad der Säure zurückzuführen.

Die reinen Säuren, die Mach zu vielen Analysen heranzog, ergaben ihm folgende Werte:

			Mittel	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$
C =	78.62	78.94	78.87	79.16%
H =	9.74	9.92	9.84	9.73%

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Essigsäure ergab 269—344, im Mittel 301, für obige Formel berechnet 288.

Gestützt auf diese Resultate, verwirft er sowohl die Malysche Formel $C_{44}H_{64}O_5$ wie auch diejenige von Trommsdorff, Laurent, Siewert, $C_{20}H_{30}O_2$. Die reine Abietinsäure dreht stark nach links. Mach stellt sich verschiedene Salze der Abietinsäure dar, teils saure, teils neutrale, teils kristallinische, teils amorphe. So z. B. ein saures K-Salz in Nadeln. Ein neutrales K-Salz, aus Alkohol kristallisierend, löslich in Wasser, aber ohne Kristallisationsfähigkeit. Ein saures Ammonsalz in farblosen Prismen. Ein neutrales Ba-Salz, amorphes, weißes Pulver. Auch die Analyse der Salze stimmt gut mit der aufgestellten Formel überein.

Dadurch zeigt es sich nun, daß die von Vesterberg analysierte Pimarsäure, der er die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ gibt, weder identisch noch isomer, sondern ein Homologes der Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$ ist. Mach wollte nun diese Ansicht prüfen und sich selbst Pimarsäure aus französischem Kolophon darstellen; sonderbarerweise erhält er daraus nur Abietinsäure und amorphe Körper. Er weist allerdings durch Elementaranalyse, Schmelzpunkt und optisches Verhalten nach, daß es sich auch hier wirklich um Abietinsäure handelt. Hingegen ist nicht nachgewiesen, daß das Kolophonium, das er von Schimmel & Cie. bezog, wirklich aus französischem Galipot hergestellt worden ist.

Andererseits analysiert Mach ein Muster der Vesterbergschen Dextropimarsäure und findet mit diesem ganz übereinstimmende Resultate.

Die Arbeiten Machs und Vesterbergs bedeuteten einen großen Fortschritt für die Kenntnis der einzelnen Harzbestandteile.[1])

Auf die Bestimmung der Säure-, Ester-, Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahl soll hier nur insofern eingegangen werden als sie für die wissenschaftliche Erschließung des Kolophoniums in Betracht kommt.

Diese Bestimmungen erlaubten nämlich, wie es schien, einige Rückschlüsse auf die Konstitution des Kolophoniums bzw. seiner Säuren. Da die Carbonyl- und Methylzahlbestimmung negativ, die Acetylbestimmung hingegen positiv ausfiel, ließe sich annehmen, daß das Kolophonium phenolartigen Charakter haben müsse. Die SZ und VZ des Kolophoniums hingegen, die nach den meisten Autoren, wie wir

[1]) Vgl. die historische Einleitung.

gesehen, eine Differenz aufweisen, ließen gerade infolge dieser Differenz an Ester denken, die durch die Wirkung des Alkalis verseift würden. Die frei werdende Säure würde mehr Alkali binden.

Es wäre zwar auch naheliegend, diese Differenz durch die Anwesenheit von Keton- oder Aldehydgruppen zu erklären, die erst nach längerer Einwirkung vom Alkali gesättigt würden, währenddem die freien Hydroxyle sofort Alkali binden würden. Bis dahin konnten aber weder Keton- noch Aldehydgruppen im Kolophonium nachgewiesen werden.

Über diese nicht ganz aufgeklärten Punkte, woher die sogenannte Esterzahl rühre, entbrannte im Jahre 1898—1899 ein interessanter Streit.

Fahrion[1]) publizierte nämlich eine Arbeit, in welcher er darlegte, daß das Kolophon in Petroläther nicht völlig löslich ist, und daß die ungelösten Mengen an Quantität bedeutend wechseln, von 0.1—20.1%, je nach der Art und Färbung des Kolophoniums. Fahrion beobachtet im weiteren, daß die ungelösten Teile in Alkohol eine viel dunklere Lösung geben als das gesamte Harz, und daß diese Teile sich durch eine geringere Acidität auszeichnen als das Kolophonium, von dem sie stammen (162.7 anstatt 174.7). Auch die JZ nimmt bedeutend ab (47.2 statt 111.1).

In einer ersten Anwort bestreitet K. Dieterich[2]) obige Beobachtungen und behauptet, der in Petroläther unlösliche Teil bleibe bei allen Kolophonen konstant, ca. 5—6%. Die von Fahrion erwähnte Tatsache eines Rückstandes von bis 20.1% schreibt er beigemischten Unreinigkeiten zu.

Darauf erschien ein Bericht von Henriques[3]), der bei Kolophon petrolätherunlösliche Rückstände von bis 30% gefunden haben will. Auf dieses hin kommt nun Dieterich[4]) wieder auf seine Behauptung des konstanten Rückstandes zurück, indem er selbst ein Kolophonium findet, das bis 50% Rückstand ergab. Diese Differenz schreibt er dem Alter des Harzes oder der Einwirkung von Luft und Licht auf dasselbe zu.

Schick konstatiert, was Fahrion schon beobachtet hatte, daß durch Erwärmen der petrolätherunlösliche Teil im Kolophon bedeutend abnehme. Eine Probe von amerikanischem Kolophon hinterläßt nach längerem Liegen bei 320° einen unlöslichen Rückstand von 0.5, während es vorher einen solchen von 3.6% ergab. In betreff der von Dieterich eingeführten Methode der indirekten Säurezahlbestimmung bemerkt Schick, daß durch die vorgeschriebene zweistündige Digestion des Harzes mit der Kalilauge eine Verseifung vor sich gehen müsse, da die Resultate von denjenigen, welche die direkte Säurezahlbestimmung ergab, wesentlich verschieden seien, und zwar seien die ersteren höher. Er findet unter 13 verschiedenen Kolophoniumarten auf diese Weise Differenzen 0.7—6.7; währenddem die Differenzen zwischen den Resultaten der SZ ind. und denjenigen der VZ kalt nach 20 Stunden im allgemeinen kleiner sind. Aus diesen Beobachtungen, die zeigen, daß nach zweistündiger Einwirkung das Harz noch nicht alles Alkali gebunden hat, welches es binden kann, folgert er nun, daß, wenn man von Estern im Kolophonium absehen will, man ungezwungen auf die Anwesenheit von Anhydriden schließen könne, vielleicht Abietinsäureanhydrid, das in geringer Menge neben der Säure (Abietinsäure)

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1896, S. 781.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1898, S. 915.
[3]) Chem. Revue üb. Fett- u. Harzindustrie.
[4]) Zeitsch. f. angew. Chemie, 1898, S. 1106.

vorhanden ist. Durch die Einwirkung des Alkalis würde zuerst die freie Säure sofort gesättigt, und das überschüssige Alkali würde nach einiger Zeit auch das Anhydrid gesättigt haben. Durch eine Reihe von Versuchen an amerikanischem und französischem Kolophonium weist er nach, daß das Maximum der Sättigung mit Alkali nach 12—16 Stunden eintrete.

Im weiteren findet Schick, daß die JZ für die Wertbestimmung von Kolophonium sehr wichtig sei, da sie im umgekehrten Verhältnis stehe zu der Färbung des Harzes. Übrigens nimmt auch die JZ durch Erhitzen des Kolophoniums bedeutend ab.

Auf diese Darlegungen Schicks antwortet nun Dieterich[1]), indem er an seinen früheren Behauptungen festhält: 1. Kolophonium enthält keine Ester. 2. Seine SZ soll nach zweistündiger Digestion mit dem Alkali bestimmt werden. 3. Seine JZ ist zu veränderlich, um darauf gestützt eine technisch anwendbare Wertbestimmungsmethode aufzubauen. Dieterich unterstützt seine Ansichten durch keine neuen experimentellen Nachweise.

Eine Arbeit von Henriques[2]) förderte neue Tatsachen zutage. Er stellte erstens fest, daß die sogenannte EZ mit der Konzentration der angewandten Normallauge, sowie mit der Zeit der Einwirkung auf das Harz bedeutend zunehme. So findet er z. B. von einem Kolophon nach 16stündiger Digestion mit $^n/_n$ Kalilauge dieselbe VZ wie nach 40stündiger Digestion mit $^n/_2$ Lauge. Mit folgenden Überlegungen sucht er nun die Ursache der EZ herauszufinden. Er sagt sich, wenn die EZ von der Anwesenheit von Estern herrührt, so muß die Verseifung neue Säuren in Freiheit setzen, so daß die Verseifung mehr Säure enthält in Form von Alkalisalzen als das ursprüngliche Kolophonium. Wenn man also diese Säuren wieder in Freiheit setzt, so wird man eine höhere Acidität konstatieren können als in dem Ausgangsprodukte. Er hat diese Hypothesen durch Versuche unterstützt. Er fällt die Verseifungsflüssigkeit mit Salzsäure und sammelt die flockig ausfallende Säure und wäscht sie sehr sorgfältig aus, bis keine Spuren von Salzsäure mehr nachgewiesen werden können, und bestimmt sodann in ihr auf gewohnte Weise die Säurezahl. Die gefundenen Werte differieren sehr wenig von den ursprünglichen (158.1 statt 159.0). Die kleine Differenz kann als Versuchsfehler betrachtet werden. Er stellt also an Hand seiner Überlegung fest, daß das Kolophonium 1. keine Ester enthalten kann; 2. Körper enthalten muß, die nur durch Verseifung von Alkali gesättigt werden können, die aber in saurer Lösung ihren früheren Zustand wieder annehmen. Diese letztere Bedingung wird aber weder von Estern noch von Säureanhydriden erfüllt, beide enthalten in saurer Lösung mehr Harzsäure, als sie in ihrem ursprünglichen Zustande enthielten. Nach Henriques erfüllen nur die Lactone beide Bedingungen. Also enthielte das Kolophonium neben den Harzsäuren noch Lactone und indifferente Harzkörper, die nicht verseifbar und ohne Wirkung auf Alkalien sind.

Henriques versucht nun diese drei Körper zu trennen, indem er durch direkte Titration die Säure neutralisiert, dann mit Äther ausschüttelt, um die Lactone aufzunehmen, diese Lösung sodann verseift, wodurch er eine wässerige Lösung der Lactone als Alkalisalze erhält.

Die Resultate waren ganz unerwartet. Die ursprüngliche Substanz hatte eine EZ von 21—28 ergeben, es wäre also eine ziemliche Menge Lactone zu erwarten gewesen. Es findet aber freie Säure 87%, Lactone 1%, unverseifbare Anteile 12%.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1899, S. 100.

[2]) Chem. Revue über die Fett- u. Harzindustrie, 1899, S. 106.

Die Untersuchung der auf diese Weise frei gemachten Säure ergibt eine ganz beträchtliche EZ, so daß man daraus folgern kann, daß ihr die EZ des Kolophoniums zugeschrieben werden muß und daß die Lactone sich nicht von den Säuren trennen lassen, daß es sich also um Lactonsäuren handelt. Die Lactonbindungen würden also durch längere Wirkung des Alkalis gelöst, bildeten sich aber in saurer Lösung sofort wieder.

Henriques isoliert mit Hilfe des Petroläthers diese Lactonsäuren. Er nimmt zu diesem Zwecke ein Kolophonium, das 45% Petrolätherunlösliches zurückläßt. Die beiden Teile ergeben folgende Konstanten:

	SZ	VZ	EZ
Löslicher Teil .	176.9	182.0	5.1
Unlöslicher Teil	177.2	227 9	50.7.

Der lösliche Teil stellt nach der Reinigung durch Lösen in Soda und Auswaschen mit Äther und Wiederfällen mit einer Mineralsäure ein weißliches Pulver dar, völlig löslich in Petroläther; in Alkohol eine leicht gelbliche Farbe hervorrufend. Er gibt sehr kleine EZ, die durch fortgesetzte Reinigungen noch kleiner werden, so daß man annehmen kann, daß diese endlich 0 werden würde, wenn nicht der lösliche Teil in Petroläther eine kleine Menge des unlöslichen Teiles mit sich reißen würde. So lösen sich die löslichen Säuren in frischem Petroläther nie klar, sondern geben immer eine trübe Lösung.

Die unlöslichen Anteile geben in Alkohol eine dunkelrote Färbung, was ihre Titration, mit Phenolphtaleïn als Indikator, unbestimmt macht. Henriques glaubt, daß ihnen die dunkle Farbe gewisser Kolophonsorten zuzuschreiben sei, und das ihnen die EZ des Harzes zukomme, was er durch folgenden Versuch erhärtet.

Er findet vom unlöslichen Teile folgende Werte:

SZ dir.	VZ kalt		EZ
152.0	$^n/_2$ während 16 St.	195	43
—	$^n/_n$ „ „ „	213.3	61

Die wieder ausgefällte Säure ergibt SZ 144.8 142.3, also fast dieselben Werte wie die ursprüngliche Substanz trotz der relativ hohen EZ. Auch sind die wiedergefällten Säuren dunkel und unlöslich in Petroläther.

Wird hingegen heiß verseift, so ändern sich die Verhältnisse, es treten offenbar Zersetzungen ein. Derselbe unlösliche Rückstand, der zum obigen Versuche diente, ergab nun:

SZ dir.		VZ heiß	EZ
152	$^n/_2$	274.4	122.4
		324.0	172

Wieder gefällt 317.8.

Ein weiterer Beweis, daß eine Zersetzung eingetreten sein muß, ist der Umstand, daß die wiedergefällte Säure nun in Petroläther löslich ist.

Nach diesen Untersuchungen scheint es, daß die hellsten Kolophoniumsorten am wenigsten petrolätherunlösliche Bestandteile liefern würden, also die geringsten EZ geben sollten. Dies hat Henriques noch speziell experimentell nachgewiesen.

Diese Tatsachen stehen aber im Gegensatz zu den Beobachtungen Schicks u. a., die gefunden haben, daß durch den Einfluß der Wärme die Löslichkeit in Petroläther zunehme. Bekanntlich ist aber die dunkle Farbe der verschiedenen Kolophoniumarten von einer Überhitzung des Terpentins bei der Herstellung des Kolophoniums abhängig, also sollte sich solches dunkles überhitztes Kolophonium

besser in Petroläther lösen als helles. Hier ist offenbar ein Punkt, der noch der Aufklärung bedarf.

Henriques[1]) faßt seine Ergebnisse in folgenden Sätzen zusammen:

1. Das Kolophonium ist esterfrei.
2. Auch Säureanhydride sind in größerer Menge nicht vorhanden, sondern lediglich nnverseifbare Bestandteile und freie Harzsäuren.
3. Die Harzsäuren lassen sich durch Petroläther in lösliche, normale Säuren und in unlösliche Säuren vom Charakter der Lactonsäuren zerlegen.
4. Erstere geben lediglich eine Säurezahl (neben einer ganz unbedeutenden, auf unvollkommener Trennung beruhenden Ätherzahl), letztere neben der Säure- eine recht hohe konstante Äther- resp. Verseifungszahl.

Ich habe nun bei einer meiner Untersuchungen den Nachweis geführt, daß die Lacton-Hypothese Henriques unwahrscheinlich ist.

Ich fand nämlich mit Herrn Weigel,[2]) daß die Säuren, die wir aus dem venezianischen Terpentin isolierten, auf Grund von Elementaranalysen und Molekulargewichts- sowie Salzbestimmungen, unbedingt nur 2 O enthalten können. Eine Lactonsäure muß aber deren mindestens drei enthalten. Wir fällten sowohl die heißen als die kalten Verseifungen durch Eingießen in mit Salzsäure angesäuertes Wasser wieder aus und fanden, daß die schneeweiß, flockig ausfallende Säure kristallisiert und bei der Elementaranalyse genau dieselben Werte ergibt wie die ursprüngliche Säure. Auch der Schmelzpunkt war derselbe geblieben. Wir bestimmten von ihr noch Säure- und Verseifungszahl, und fanden auch in diesem Punkte völlige Identität mit dem Ausgangsmaterial.

„Diese Ergebnisse sind ein schlagender Beweis dafür, daß die Verseifungszahlen des Lärchenterpentins nicht auf Gehalt an Estern, Äthern, Anhydriden oder Lactonen zurückzuführen sind, sondern vielmehr ist es die freie Harzsäure selbst, die durch ihre Eigenschaft, nach und nach mehr Kali zu binden, diese Differenzen bewirkt. Die sogenannten Verseifungszahlen sind daher in diesem Falle gewissermaßen als höhere Säurezahlen aufzufassen." — Wäre ein Lacton vorhanden, so müßte die aus der Verseifungsflüssigkeit isolierte Säure eine andere Zusammensetzung zeigen als die ursprüngliche, was aber nicht der Fall war.

Wir fanden auch bei Versuchen, die wir in gleicher Weise mit Pimarsäure und Abietinsäure anstellten, dieselben Resultate, d. h. die aus der Verseifung isolierte Säure war identisch mit der ursprünglichen.

Auf ganz neuem Wege versucht Fahrion[3]) in einer zweiten Arbeit über Kolophonium die viel umstrittene Frage der sogenannten Esterzahl, sowie der Zusammensetzung des Kolophons selbst, zu lösen. Er geht von der großen Fähigkeit des Kolophons, auf die auch schon Weger[4]) aufmerksam gemacht hat, aus, an der Luft Sauerstoff zu binden, so daß nach einiger Zeit eine deutliche Gewichtsvermehrung beobachtet werden kann. Der Grad der Sauerstoffaufnahme variiert allerdings je nach der Art, wie das Kolophonium der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, ob in ganzen Stücken, in dünner Schicht geschmolzen,

[1]) Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie. 1899, Heft 6.

[2]) Arch. d. Pharm., 1900, S. 402.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1901, S. 1197 u. 1221.

[4]) Chem. Revue über die Fett- und Harzindustr., 1898, S. 237.

in Pulverform usw. Je größer die Angriffsfläche ist, desto höher ist die Gewichtszunahme. Fahrion nimmt nun an, daß das Kolophon in der Seifenlösung durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs noch weitere Veränderungen erleiden könne und dadurch die Differenz zwischen Säurezahl und Verseifungszahl hervorgebracht werde. So weist er experimentell nach, daß eine Verseifung, die sich bei Luftzutritt vollzieht, höhere Verseifungszahlen und somit auch höhere Esterzahlen ergibt als eine, die sich unter einer Petrolätherschicht, also bei Luftabschluß, vollzieht.

Er begibt sich sodann zur weiteren Untersuchung auf den von Henriques beschrittenen Weg, d. h. er trennt sein Harz auch mittelst Petroläthers. Er bestimmt zunächst die Konstanten des in Petroläther löslichen Teiles und findet dabei zwischen der „inneren Säurezahl" und der „inneren Verseifungszahl" eine Differenz von 1.6 als „innere Ätherzahl". Ein zweiter Versuch, nach einer anderen Methode, gibt ihm 2.4 als Ätherzahl.

Fahrion läßt diese an sich geringen Werte nicht als Versuchsfehler gelten, wie Henriques im gleichen Falle, sondern er nimmt an, daß der petrolätherlösliche Teil des Kolophoniums an sich zwar keine Ätherzahl habe, dagegen eine geringe Menge einer neutralen, aber verseifbaren Substanz enthalte Diese Substanz kann kein Lacton sein, sonst müßte sie beim Ansäuern wieder neutral werden, was aber nicht der Fall ist. Es kann sich hier um ein Säureanhydrid handeln, welches durch das überschüssige Alkali dauernd hydratisiert wird. Es würde sich allerdings um sehr geringe Mengen dieses Anhydrides handeln. Den petrolätherunlöslichen Anteil definiert er als eine Säure, die bei der Behandlung mit überschüssiger Lauge mehr Alkali bindet, als zur Sättigung der Carboxylgruppe erforderlich ist. Solche Säuren, zu denen die Lacton- und Oxysäuren zu rechnen sind, haben mindestens 3 O-Atome im Molekül. Die Abietinsäure sowohl als auch die Pimarsäure enthalten aber deren nur 2, was Fahrion durch stattgehabte Autoxydation der ersteren erklären zu können glaubt. Er weist darauf hin, daß ungesättigte Fettsäuren, mit denen er, wie schon Cailliot die Harzsäuren vergleicht, bei der Autoxydation Produkte liefern, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther auszeichnen. Also hätte man es in den petrolätherlöslichen Anteilen mit den eigentlichen Harzsäuren zu tun, die unlöslichen Anteile wären Oxydationsprodukte derselben. Daß dieser letztere Anteil durch längeren Kontakt mit der Luft beträchtlich zunimmt, durch stattfindende Autoxydation, weist er an Hand einer Reihe von Versuchen nach. Die Neigung zur Oxydation der Kolophoniumsäure muß übrigens sehr groß sein, so daß z. B. eine Lösung in Petroläther, die man mit Wasser schüttelt, schon Flocken von durch Oxydation gebildetem unlöslichem Anteil fallen läßt. Fahrion erklärt damit die eben erwähnten Umstände, daß Schick z. B. nicht imstande war, eine klare Petrolätherlösung der Harzsäure zu erhalten, da sich dieselbe jedesmal auf Zusatz von frischem Petroläther trübte; oder daß Henriques keine vollständige Trennung der beiden Kolophoniumanteile bewirken konnte usw. Alle diese Störungen führt er auf die Autoxydation der betreffenden Säuren, während mit ihnen gearbeitet wurde, zurück. Im weiteren bestimmt der Autor auch den unverseifbaren, indifferenten Anteil im Kolophonium quantitativ, indem er die von der Säure- und Verseifungszahl herrührenden Laugen mit Petroläther auszieht und diesen abdunsten läßt. Dabei erhält er aus der neutralisierten Lauge der Säurezahl noch das „Anhydrid" dazu, was sich als kleine Differenz gegenüber der Verseifungslauge bemerkbar macht. Er findet auf diese Weise an Unverseifbarem 5.1 % und an Anhydrid 0.9 %. Bei diesen Versuchen machte er auch die Beob-

achtung, daß durch Einwirkung der Wärme sowohl die oxydierten Harzsäuren als auch der unverseifbare Anteil zunehmen, auch beim Stehen an der Luft nimmt letzterer an Gewicht zu.

Fahrion glaubt, daß das Unverseifbare ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen sei, ähnlich denjenigen der Harzessenz, die bei der trockenen Destillation des Harzes entsteht. Das Unverseifbare ist wie letztere schon unter 100° teilweise flüchtig und da bei der Herstellung des Kolophoniums dasselbe bedeutend erhitzt wird, ist nicht ausgeschlossen, daß sich solche Harzessenzen bilden könnten.

Fahrion zieht zu allen seinen Versuchen nur ein Kolophonium heran, und zwar amerikanischer Herkunft.

Er findet darin nur eine Säure, die er im Anschluß an Unverdorben und Siewert „Sylvinsäure" nennt, da er irrtümlicherweise meint, der Name Abietinsäure sei von mir schon anderweitig vergeben worden. Es handelt sich aber dabei nicht um Abietinsäure, sondern um Abieninsäure.

Die Molekulargewichtsberechnungen der einzelnen Fraktionen (innere Säurezahl, innere Verseifungszahl nach den 2 verschiedenen Methoden) stimmten unter sich gut überein, aber schlecht auf die beiden bisher angenommenen Formeln $C_{20}H_{30}O_2$ und $C_{19}H_{28}O_2$. Er berechnet nämlich das Molekulargewicht seiner Säuren auf 313—314. Die erstere der obigen Formeln verlangt 302, die letztere 288.

Für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$, die doch besser paßt als die Machsche, scheint ihm immerhin noch der Umstand zu sprechen, daß die Harzsäuren als Oxydationsprodukte der Terpene aufgefaßt werden könnten, wie dies früher schon Rose, Liebig u. a. m. vermuteten.



$$2\,C_{10}H_{16} + 3\,O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O.$$

Die eingehende Arbeit Machs brachte diese Formel ins Wanken, indem er, unterstützt durch plausible Gründe, die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ aufstellte.

Fahrion frägt sich nun, hatte Mach wirklich reines Material in Händen, oder war es schon teilweise oxydiert, und waren die Gründe Machs triftig genug, um die Formel der Sylvinsäure Siewerts (mit der Mach seine Abietinsäure für identisch hielt) umzustürzen?

Mach findet in 19 Molekulargewichtsbestimmungen die Zahl 301. Diese stimmt schlecht für 288, sehr gut für 302 (siehe oben). Mach konnte die Resultate seiner Titrationen in keinen Einklang mit den Molekulargewichtsbestimmungen bringen und stützte somit seine Formel lediglich auf die Verbrennungen. Diese stimmen nämlich, wenn man annimmt, Mach habe mit teilweise oxydiertem Material gearbeitet, und nun einen bestimmten Sauerstoffgehalt abzieht, ganz gut auch auf die höhere Formel.

	C	H
Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$	79.17	9.72 %
„ „ $C_{20}H_{30}O_2$	79.47	9.93 %
Siewert gefunden:	79.14	9.75 %
Mach gefunden:	78.87	9.84 %
„ „ und nach Abrechnung von 0.8 % O	79.50	9.93 %

Analog verhält es sich, wenn man am Machschen kristallisierten sauren K-Salz eine ähnliche Korrektion anbringt.

Fahrion stellte sich nun nach Machs Angaben Sylvinsäure dar, findet aber die Angabe des Schmelzpunktes nicht für maßgebend, da er keinen scharfen Schmelz-

punkt erhalten kann. Er erklärt hierbei die Differenzen, die zwischen den Angaben der älteren Autoren existieren, dadurch, daß keiner der Beobachter absolut reine Säure in Händen hatte.

Die nähere Untersuchung seiner kristallinischen Sylvinsäure ergab das Resultat, daß dieselbe neben oxydierten Harzsäuren noch Unverseifbares enthielt. Die beiden Bestandteile bleiben zwar beim Umkristallisieren in der Mutterlauge zurück, bilden sich aber beim Trocknen der Kristalle wieder von neuem. Fahrion glaubt, daß die Sylvinsäure, wie sie im Kolophonium vorkommt, immer amorph und mit der kristallinischen nicht identisch sei, sondern daß die letztere durch molekulare Umlagerung aus der ersteren entstehe. Diese wäre dann von einer oder mehreren petrolätherunlöslichen Säuren mit höherem Molekulargewicht begleitet, denn sie zeigt anstatt 302 das mittlere Molekulargewicht 313.8. „Die Menge dieser Begleitsäuren ist aber keine bedeutende, und es ist nicht anzunehmen, daß sie die Kristallisation der Sylvinsäure verhindern und ihren Schmelzpunkt etwa um 50° erniedrigen."

Durch einen Versuch weist er auch nach, daß wirklich durch Erwärmen die kristallisierte Sylvinsäure zum größten Teil in amorphe übergeht.

Ein weiterer Versuch zeigt ihm, daß die kristallisierte Sylvinsäure beim Erhitzen ihr Molekulargewicht erhöht und daß die oben erwähnten Begleitsäuren ebenfalls Oxydationsprodukte der Sylvinsäure seien. Ebenso weist er nach, daß die durch Autoxydation der Sylvinsäure zunächst entstehenden petrolätherunlöslichen Anteile sich infolge Erwärmens oder Einwirkung von Alkalien zu petrolätherlöslichen Verbindungen umlagern.

Fahrion nimmt auf Grund ähnlicher Verhältnisse und Versuche beim Leinöl und dessen Oxydationsprodukten an, daß sich durch die Autoxydation zunächst ein Sylvinsäuresuperoxyd $C_{20}H_{30}O_6$ (petrolätherunlösliche Oxysäuren) bilde, das sich dann infolge weiterer Einwirkung des Sauerstoffs umlagert und eine Tetraoxysylvinsäure $C_{20}H_{28}(OH)_2O_4$ bilde (petrolätherlösliche Begleitsäuren).

Diese letztere Formel, die ein Phenol einerseits, eine Karbonsäure andererseits darstellt, veranlaßt den Verfasser, das Verhalten der aromatischen Oxysäuren und des Chinons gegen alkoholische Kalilauge zu studieren. Dabei erwies es sich, daß die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen (F. behält auch hier der Analogie wegen diese Bezeichnungen bei) der Phenole, Kresole usw. sehr schwierig sei, wegen der Farbenveränderungen, die in den meisten Fällen den Gebrauch eines Indikators illusorisch machen. In den Fällen, bei denen ihm eine ausreichend genaue Bestimmung möglich war, zeigte es sich, daß, wenn man bei Luftabschluß arbeitet, die Phenole sehr kleine Säurezahlen und im allgemeinen gar keine Verseifungszahlen geben, ebenso auch die Kresole.

Gestützt auf diese Tatsachen glaubt er, daß die von mir früher aufgestellte Hypothese, die Harzsäuren enthalten keine Karboxyl-, sondern an Stelle dieser 2 Hydroxylgruppen, nicht richtig sein könne. Ich lasse übrigens diese Frage vollständig offen.

Die aromatischen Oxysäuren geben wenig höhere Säurezahlen, als die Sättigung ihrer Karboxylgruppen verlangt, und ungefähr gleich hohe Verseifungszahlen, beides aber nur bei Luftabschluß. Ganz gleich verhalten sich die hydrierten Oxysäuren, z. B. Chinonsäure, die der Tetraoxysylvinsäure noch näher liegen.

Fahrion schließt aus diesen Beobachtungen, daß nicht die Tetraoxysylvinsäure für die innere Ätherzahl des Kolophoniums verantwortlich gemacht werden

könne, sondern nur das Anhydrid. Er glaubt sogar, dieses Anhydrid sei identisch mit dem Isosylvinsäureanhydrid, das Bischoff und Nastvogel bei der Vakuumdestillation des Kolophoniums erhalten haben.

Leider färben sich die alkalischen Chinonlösungen so stark durch Zersetzung, daß eine Titration derselben unmöglich wird. Fahrion vergleicht also nur diese Zersetzung mit derjenigen, die Henriques bei der heißen Verseifung des petrolätherunlöslichen Teiles beobachtet hat. Gestützt auf diese zwar sehr wenig genauen und bestimmten Resultate kommt der Verfasser doch zum Schluß, daß die Ätherzahl dem petrolätherunlöslichen Teile des Kolophoniums zuzuschreiben sei, d. h. den Superoxyden, indem er annimmt, daß dieselben bei der Verseifung auf irgend eine Weise mehr Alkali binden könnten, als die Sättigung ihrer Karboxylgruppen verlangt.

Fahrion weist endlich in einer langen Reihe von Versuchen nach, daß die petrolätherlöslichen Oxysylvinsäuren noch nicht die Endprodukte der Autoxydation des Kolophoniums darstellen. Die Dioxysylvinsäure besitzt eine bedeutende Neigung, noch ein Sauerstoffmolekül zu binden, um von neuem ein petrolätherunlösliches Superoxyd zu bilden. Die Tetraoxysylvinsäure bildet ebenfalls unter Wasseraustritt petrolätherunlösliche Verbindungen, deren Zusammensetzung noch nicht aufgeklärt ist. Daneben werden diese Oxydationen von sekundären Reaktionen begleitet, deren Produkte im allgemeinen in Petroläther löslich, neutral und unverseifbar und in der Wärme teilweise flüchtig sind. Diese bilden den „unverseifbaren Teil“ des Kolophoniums.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, sind die Spekulationen Fahrions nicht ausreichend gestützt. Es sind Hypothesen.

Wertvoll erscheint die in die Diskussion geworfene neue Frage, ob nicht Autoxydationen bei den Harzsäuren der Coniferen vorkommen. Der Nachweis, daß sie wirklich vorkommen, wird aber nicht erbracht, denn Fahrion hat niemals mit reinen Substanzen gearbeitet. Auch wurde immer nur die Gewichtszunahme konstatiert. Ohne Untersuchung an reinen Körpern lassen sich aber so schwierige Fragen, wie z. B. die nach der Formel der Abietinsäure nicht beantworten.

Fahrion faßt seine Ansichten in die Sätze zusammen:

1. Das amerikanische Kolophonium besteht im wesentlichen aus der Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$. Die von Mach aufgestellte Abietinsäureformel $C_{19}H_{28}O_2$ ist falsch.
2. Die Sylvinsäure ist im Kolophonium in Form einer amorphen Modifikation enthalten, welche durch Behandlung mit wässerigem Alkohol oder Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung in die kristallisierbare Modifikation mit beträchtlich höherem Schmelzpunkt übergeht. Wahrscheinlich besteht die letztere aus verschiedenen Strukturisomeren. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen geht sie ihrerseits wieder in die amorphe Modifikation über.
3. Infolge ihrer beiden Doppelbindungen ist die Sylvinsäure — und zwar in Form ihrer Salze noch mehr als in freiem Zustande — in hohem Grade zur Autoxydation geneigt. Diese geht in der Weise vor sich, daß die beiden Doppelbindungen sich sukzessiv lösen und an Stelle derselben je ein Sauerstoffmolekül addiert wird. So entstehen zunächst die in Petroläther unlöslichen Superoxyde $C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{30}O_6$, welche sich aber leicht umlagern zu den in Petroläther löslichen Oxysylvinsäuren $C_{20}H_{29}(OH)O_3$

und $C_{20}H_{28}(OH)_2O_4$. Beide Arten von Autoxydationsprodukten kommen im Kolophonium in wechselnden Mengen vor und erklären die verschiedene Zusammensetzung verschiedener Kolophoniumsorten.

4. Die petrolätherlöslichen Oxysylvinsäuren sind nicht die Endprodukte der Autoxydation. Die Dioxysylvinsäure ist sehr geneigt, durch Aufnahme eines weiteren Sauerstoffmoleküls wiederum in ein petrolätherunlösliches Superoxyd überzugehen und auch die Tetraoxysylvinsäure liefert im weiteren Verlauf der Autoxydation — unter Wasserabspaltung — petrolätherunlösliche Verbindungen, über deren Natur noch nichts Näheres bekannt ist.
5. Als sekundäre Oxydationsprozesse treten Zersetzungen ein, als deren Produkte in erster Linie petrolätherlösliche, neutrale, unverseifbare, beim Erwärmen teilweise flüchtige Substanzen entstehen, welche ebenfalls im Kolophonium vorkommen.
6. Endlich enthält das Kolophonium noch eine geringe Menge eines petrolätherlöslichen, neutralen, aber verseifbaren Körpers, wahrscheinlich eines Säureanhydrides.
7. Wird die Sylvinsäure in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali oxydiert, so entsteht neben beträchtlichen Mengen von Autoxydationsprodukten wahrscheinlich Tetrahydroxysylvinsäure $C_{20}H_{30}(OH)_4O_2$.

Fahrion hat nur ein zudem unreines Produkt zur Analyse gebracht. Die oben wiedergegebenen Anschauungen beruhen nur auf Bestimmungen der Säure- und Verseifungszahlen in verschiedenen Anteilen des Rohkolophoniums, welche Anteile der Autor, besonders durch Anwendung des Petroläthers erhielt.

Im übrigen vgl. auch das Kapitel Coniferenharze S. 518ff. und die Einleitung S. 17ff. (Autoxydation).

a) Amerikanisches Kolophonium.

Das amerikanische Kolophonium habe ich mit Herrn B. Studer untersucht.[1])

Das hauptsächlich zur Untersuchung herangezogene Kolophonium hatte ich vom Hause Caesar u. Loretz in Halle bezogen, als garantiert von amerikanischer Herkunft. Einige andere Proben verdanken wir Herrn Dr. Rossbach.

Das Kolophonium stellte nuß- bis faustgroße hellgelbe Stücke dar, die in ihrer Durchsichtigkeit sehr an Bernstein erinnerten. Die Oberfläche der Stücke war muschelig und weiß bestäubt. Das Pulver war rein weiß, die alkoholische Lösung sehr wenig gelblich gefärbt.

Es löste sich gänzlich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol, Methyl- und Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Toluol, Schwefelkohlenstoff. In Anbetracht der von Henriques und Fahrion auf der Löslichkeit resp. Unlöslichkeit in Petroläther basierenden neuen Untersuchungsmethode haben wir noch von einigen

---

[1]) Tschirch und Studer, Über das amerikanische Kolophonium, Arch. d. Ph. 1903, S. 495.

andern Kolophoniumsorten die Löslichkeit in Petroläther bestimmt und die Resultate in einer Tabelle vereinigt.

Das spezifische Gewicht des Versuchskolophoniums betrug (bei 15°) 1.090.

Die alkoholische Lösung reagierte sauer.

	Säurezahl direkt	Verseifungszahl	In Petroläther unlöslich %
1. Resina pini palustris, gesammelt in Georgia	146.01	157.24	
2. Res. pini palustris, ges. in Georgia im Jahre 1897	148.82	165.67	
3. Kolophonium Rossbach, Marke WW (hellgelb)	157.24	171.28	3.7
4. Kol. Cæsar & Loretz, gelb (frisches Pulver)	160.06	176.96	9.3
— Kol. Cæsar & Loretz (altes Pulver) . .	144.5	196.28	69.0
5. Kol. Gehe & Cie., hellbraun	167.07	171.28	
6. Kol. Rossbach, Marke J. braun . . .	157.24	165.32	
7. Kol. Brückner & Lampe	136.18	179.71	
8. Kol. Rossbach, Marke H, hellbraun .	160.05	171.28	
9. Kol. Rossbach, Marke G, hellbraun .	157.24	171.28	
10. Kol. Rossbach, Marke F, braun . . .	165.67	179.71	
11. Kol. Rossbach, Marke E, hellbraun (frisches Pulver)	160.05	168.48	3.9
— Kol. Rossbach, Marke E (altes Pulver)	154.28	198.24	34.0
12. Kol. von Haaf, Bern (Col. rubr.), dunkelbraun	168.48	176.9	3.3
13. Kol. aus Chicago bezogen (braun) . .	157.24	173.6	

Was die Lösungsversuche in Petroläther anbetrifft, so wurden diese in der Weise ausgeführt, daß man 4—5 g Kolophon sehr fein pulverte, ein Quantum genau abwog, mit kaltem Petroläther übergoß und unter häufigem Umschütteln einige Tage in verschlossenem Gefäß stehen ließ. Die Lösung wurde sodann abfiltriert, der Rückstand auf dem Filter mit frischem Petroläther gut ausgewaschen, dasselbe sodann bei 100° getrocknet und der Rückstand unter Berücksichtigung des Filters gewogen.

Ein längeres Trocknen bei 100° ist unbedingt nötig, da diese unlöslichen Rückstände den Petroläther mit Hartnäckigkeit zurückhalten.

Unter „altem Pulver" verstehen wir im Gegensatze zu dem frisch bereiteten solches, welches von größeren Stücken direkt aus dem Vorrat des Rohmaterials abgesiebt werden konnte. Dasselbe war in dieser

Form mindestens 1 Jahr dem Einflusse der Luft ausgesetzt gewesen, was sich auch in seiner merklich höheren Unlöslichkeit dokumentierte.

Dem bitterlich aromatischen Geschmacke des Harzes entsprechend, ließ sich auch aus dem Kolophonium ein Bitterstoff isolieren. Wir kochten das Harz mit Wasser, wobei es bei 70° erweichte und zu einer braunen zähen Masse sich am Boden des Gefäßes sammelte. Das überstehende Wasser war hellbraun gefärbt und hinterließ nach dem Eindampfen einen braunen, stark bitteren Rückstand, der sich in Alkohol, Äther usw. leicht löste, jedoch wie alle aus den Harzen isolierten Bitterstoffe keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Er reagierte neutral und ergab mit Eisenchlorid-, Bleiacetat- und Gerbsäurelösung die für Bitterstoffe typischen Reaktionen.

Zur Untersuchung des Kolophoniums wurde die Methode der sukzessiven Ausschüttelung der ätherischen Harzlösung mit wässeriger Ammonkarbonat-, Soda- und Kalihydratlösung benutzt.

Wir lösten demgemäß 500 g mäßig zerkleinertes Kolophonium im nötigen Quantum Äther und filtrierten die Lösung in einen Scheidetrichter. Alle Unreinigkeiten, wie Sand und kleine Holzreste, blieben auf dem Filter (ca. 0.5 g = 1 $^0/_0$) zurück.

Die fraktionierten Ausschüttelungen begannen wir mit 1 $^0/_0$ Ammonkarbonatlösung, setzten sie fort mit 1 $^0/_0$ Sodalösung um sie mit zuerst 1 $^0/_0$, später 10 $^0/_0$ Kalihydratlösung abzuschließen. Bei jeder Änderung der Ausschüttelungsflüssigkeit, wurde die ätherische Harzlösung, die zurückblieb, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, um sie von anhaftendem Alkali zu reinigen. Den auf diese Weise von den Harzsäuren befreiten Rückstand, befreiten wir durch Destillation vom Äther, und verarbeiteten ihn weiter auf Resen (s. unten).

Die Ausschüttelung mit Ammonkarbonatlösung ist sehr zeitraubend.

Noch nach 600 Ausschüttelungen wurden kleine Mengen aufgenommen.

Die Gesamtmenge der mit Ammonkarbonat ausschüttelbaren Säuren betrug 52 $^0/_0$.

Es ist übrigens möglich, daß durch das lange fortgesetzte Ausschütteln eine Veränderung des Harzes Platz gegriffen haben kann, was sich auch äußerlich, durch das Dunklerwerden der Harzlösung dokumentiert.

Folgender Versuch, der angestellt wurde, um zu sehen, ob nicht die Erschöpfung mit Ammonkarbonat beschleunigt werden könne, schlug ebenfalls fehl. Wir stellten uns nämlich, nach Malys Vorschrift

(Digestion des zerkleinerten Kolophons mit 70 %igem Alkohol während mehrerer Tage, Abpressen des weißen, kristallinischen Rückstandes, Lösen in starkem Alkohol und Umkristallisieren unter Wasserzusatz) ein Quantum dieser sogenannten Abietinsäure-Maly („Malysäure") dar, lösten davon 10 g in Äther, und versuchten mit dieser Säurelösung die Ausschüttelungen. Allein, als nach der 150sten die Ausbeuten immer noch fast gleichviel ergaben wie zu Anfang, gaben wir diesen Versuch als nutzlos auf.

Die getrocknete, in Ammonkarbonat lösliche Säure, versuchten wir nun kristallinisch zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde als Medium die Mischung von Methyl- und Äthylalkohol, die sich für Harzsäuren bis dahin sehr gut bewährt hatte, benutzt. Nach längerem Stehen schied sich am Grunde des Becherglases eine dicke braune Schmiere ab, in welcher Kristalle eingeschlossen waren. Diese zu isolieren, machten wir sehr zahlreiche Versuche. Zuerst dachten wir mit einer anderen Kristallisierflüssigkeit besser zum Ziele zu gelangen. Es wurde versucht mit Methylalkohol und Äthylalkohol einzeln, konzentriert und verdünnt, Petroläther allein, oder in Verbindung mit einem oder beiden der obigen (um Luftabschluß zu bewirken), Essigsäure verdünnt und konzentriert, Amylalkohol, Äther, Aceton usw. Die Erfolge belohnten die angewendete Mühe keineswegs. In einigen Fällen schied sich wieder die braune, Kristalle einschließende Schmiere ab, in anderen trocknete die Masse ohne Kristallbildung ein.

Wir versuchten nun die Kristalle durch Abpressen rein zu erhalten. Die braune Schmiere ging aber nicht in das Fließpapier, sondern blieb an dessen Oberfläche haften, und umgab hartnäckig die Kristalle, denen das Abpressen auch nicht zum Vorteil gereichte, indem sie teilweise wieder zerflossen. Die Schmiere auf einer Siebplatte an der Saugpumpe mit starkem Alkohol abzuwaschen, gelang schon besser, indem sie sich schneller löste als die Kristalle, so daß diese auf der Siebplatte zurückblieben, während die gelöste Schmiere in die Saugflasche ging. Allein ganz unlöslich waren die Kristalle eben auch nicht, und bis alle braunen Beimengungen abgewaschen waren, war von den Kristallen nur ein kleiner Rest noch sichtbar, der noch nicht einmal analysenrein war.

Wir abstrahierten deshalb von der Kristallisation der Gesamtsäure, und versuchten, ob man durch Abtrennung mit Bleiacetat zu besseren Resultaten gelangen könne, machten aber zuvor noch einige Versuche mit Petroläther.

Mit Rücksicht auf die Beobachtungen Fahrions, Henriques u. a. sowie auch auf unsere, mit unserem Kolophonium angestellten,

versuchten, wir, ob sich nicht vielleicht diese Säure durch Petroläther in den kristallisierenden und den amorphen, schmierigen Anteil werde zerlegen lassen.

Wir verschafften uns zu diesem Zwecke Petroläther, der bei 60° siedete. In einem Erlenmeyerkolben, mit aufgesetztem Steigrohr, wurde die Säure mit dem Petroläther auf dem Dampfbade ausgekocht, und nach je 5 Minuten langem Kochen der Petroläther abfiltriert und durch neuen ersetzt. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis Petroläther nichts mehr löste, was leicht festgestellt werden konnte, indem man einen Tropfen auf einem Uhrglase verdunsten ließ.

Der Rückstand im Kolben war gelblich braun, firnisartig. Wir lösten denselben in Äther und schüttelten diese Lösung mit 1 %iger NaOH-Lösung aus und gossen die wässerige Lösung nach Verjagen des Äthers wie oben in angesäuertes Wasser. Die Säure fiel wieder in weißen Flocken aus, die gewaschen, gesammelt und getrocknet wurden. Diese so getrocknete Säure wurde nun wieder mit Petroläther behandelt, analog wie früher. Dabei zeigte es sich, daß dieser wieder von der Säure löste, aber auch nur eine Zeitlang, und wieder einen gleichen Rückstand hinterließ, der wieder in Äther gelöst, mit NaOH ausgeschüttelt und wie oben behandelt wurde. Die wieder gewonnene Säure wurde von neuem mit Petroläther ausgezogen. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis im Kölbchen nur ein sehr kleiner Rückstand übrig blieb, der sich zur weiteren Verarbeitung nicht mehr lohnte.

Die ersten Petroläthermengen die abgeschüttet wurden, waren jeweilen weiß getrübt und gingen auch trübe durch das Filter. Die späteren Auszüge waren, weil sie weniger Säure enthielten, klar.

Beim Erkalten der gesammelten Auszüge setzte sich am Boden des Gefäßes ein weißer, kleinkörniger Niederschlag ab, der indes keine deutliche kristallinische Struktur zeigte.

Wir versuchten diese Abscheidungen auf einem Filter zu sammeln, allein es erwies sich, daß dieselben darauf zu einer firnisartigen Masse zusammenliefen, die nicht gefaßt werden konnte.

Der von diesen Abscheidungen abfiltrierte Petroläther, der selbst nach wochenlangem Stehen nur mehr minime Abscheidungen zeigte, wurde mit 1 % Natronlauge ausgeschüttelt, durch Erwärmen der mitgerissene Petroläther verjagt und die Säure wieder mit angesäuertem Wasser gefällt. Sie schied sich wieder in weißen Flocken aus, die gesammelt, gewaschen, getrocknet und wieder frisch mit Petroläther behandelt wurden, um womöglich größere Ausbeuten der oben

erwähnten Ausscheidung zu erhalten, die dann hätte gesammelt werden können, welche Voraussetzung sich aber nicht bewahrheitete.

Hingegen zeigte bei dieser Behandlung mit Petroläther obige Säure, die also doch vollständig darin gelöst gewesen war, wieder dasselbe Verhalten gegen Petroläther, wie die ursprüngliche, d. h. sie löste sich jeweilen auch nur teilweise und konnte nur durch langwieriges Wiederausfällen in Lösung gebracht werden.

Die mit Ammonkarbonat ausgeschüttelte Säure scheint also in Petroläther vollständig löslich zu sein, welche Fähigkeit aber durch die Art wie die Säure selbst bei der doch mäßigen Erwärmung auf 60 ° firnisartig zerfließt, bedeutend beeinträchtigt wird.

Die Säure, die nach jedem Ausfällen in angesäuertem Wasser flockig ist, bietet dem Lösungsmittel viel Angriffspunkte dar, die sich aber infolge der Erwärmung verlieren, und die blasig-firnisartige Masse verhindert nun jedes Eindringen des Petroläthers. Für die Kristallisation der Säure nützte diese langwierige Petroläther-Behandlung nichts, hingegen diente sie als Reinigungsmittel, da beigemischtes Resen, Staub usw. daraus entfernt wurde.

Behufs Trennung mit Bleiacetat wurde folgendermaßen verfahren.

Es wurde ein beträchtliches Quantum Säure in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer konzentrierten alkoholischen Bleiacetatlösung versetzt. Sofort entstand ein voluminöser, gelatinöser Niederschlag. Anfangs gelblich, wurde er zum Schlusse, nach genügender Zugabe von Bleiacetatlösung, fast weiß. Er wurde auf einem Faltenfilter gesammelt, indem man so schnell als möglich filtrierte, um die Bildung von Bleikarbonat durch die Einwirkung der Luft auf das überschüssige Bleiacetat in der Lösung zu verhindern. Das Filtrat wurde in gut verschlossenem Gefäße während 24 Stunden beiseite gesetzt, nachdem wir durch nochmalige Bleiacetatzugabe uns überzeugt hatten, daß ein Überschuß an letzterem vorhanden sei. — Der gesammelte Niederschlag wurde mit frischem Alkohol sorgfältig ausgewaschen, indem man nur die erste Waschflüssigkeit mit der filtrierten Lösung vereinigte, den Rest aber verwarf, um die Lösung nicht allzusehr mit Alkohol zu verdünnen, was die spätere Fällung erschwert hätte. Diese Waschungen wurden fortgesetzt, bis ein Tropfen des Ablaufenden in Wasser keine Trübung mehr hervorrief, also keine Harzsäure mehr mit sich führte. Durch allmähliches Eintragen in mit Schwefelsäure versetzten Alkohol zersetzten wir den Niederschlag. Bleisulfat schied sich in kleinen Flocken ab und wurde so schnell als möglich von der in Alkohol gelösten Säure abfiltriert, um die Dauer der Einwirkung der überschüssigen Schwefelsäure auf die Harzsäure so viel

als möglich abzukürzen. Das so erhaltene Filtrat, das eine schwefelsäurehaltige Harzsäurelösung darstellte, wurde unter Umrühren in Wasser geschüttet, wobei sich die Säure wie oben in voluminösen, schneeweißen Flocken abschied, die gewaschen und getrocknet wurden.

Von der vom unlöslichen Bleisalze abfiltrierten Lösung gossen wir eine kleine Menge in unangesäuertes destilliertes Wasser, um nachzuweisen, ob es sich hier um ein lösliches Bleisalz handele, oder ob überhaupt kein Bleisalz gebildet worden war. Es schieden sich weiße Flocken aus, die gesammelt, vom überschüssigen Bleiacetat durch Auswaschen getrennt und getrocknet wurden. Diese versetzten wir in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure, um ein allfälliges Salz zu zersetzen und die Harzsäure zu lösen. Diese Lösung wurde wieder in Wasser gegossen, wo nun von neuem ein weißer flockiger Niederschlag entstand, während allfällig gebildetes Bleinitrat in Lösung gegangen wäre. In dem Filtrate dieser Lösung konnte jedoch weder mit Schwefelwasserstoff noch durch chromsaures Kali Blei nachgewiesen werden.

Die an Ammonkarbonat gehende Säure läßt sich also in zwei Teile spalten, von denen der eine mit Blei ein unlösliches Salz bildet, während der andere kein Bleisalz bildet.

Wir werden die erstere als α-Abietinsäure, die letztere als β-Abietinsäure bezeichnen. Von α-Abietinsäure waren 30 %, von β-Abietinsäure 22 % vorhanden.

Dieselben stellen weißliche (die α-Säure ist rein weiß, die β-Säure gelblich), lockere, geschmack- und geruchlose Pulver dar. Sie kristallisieren beide aus Alkohol in glänzenden Aggregaten von farblosen, tafelförmigen Kristallen.

Die Kristallisation dieser, wie überhaupt aller der hier zu erwähnenden Harzsäuren bietet ziemliche Schwierigkeiten. Die Säuren kristallisieren an und für sich nicht leicht und nur selten rein. Um zu einer zur Analyse brauchbaren Säure zu gelangen, bedarf es vieler sorgfältiger Umkristallisationen, durch welche die Menge der Substanz bedeutend verringert wird. Dazu kommt noch, daß sich die Säuren bei längerem Stehen in der alkoholischen Lösung verändern, und anstatt als Kristalle als braune Schmieren ausfallen. Es war uns aus diesen Gründen nicht möglich, so viel analysenreines Material herzustellen als wir zu Salzbildungen, Acetylierungen usw. gewünscht hätten. Wir mußten uns deshalb auf die wichtigsten Reaktionen beschränken.

Die Schmelzpunkte der beiden Säuren liegen sehr nahe bei einander, die α-Säure wird bei 143° weich und ist bei 150° völlig

geschmolzen, die β-Säure wird bei 145° weich und ist bei 158° völlig geschmolzen.

Da diese beiden Schmelzpunkte konstant blieben und da die beiden Säuren völlig farblose Lösungen in Alkohol ergaben, nahmen wir an, daß dieselben analysenrein seien. Man setzte sie deshalb, nachdem die gewonnenen Kristalle zwischen gehärtetem Filtrierpapier gut abgepreßt worden waren, fein gepulvert während einiger Tage über Schwefelsäure und trockneten sie sodann im Dampftrockenschrank sehr vorsichtig bei 100°.

Setzt man nämlich diese und ähnliche Säuren, ohne sie vorher eine Zeitlang über Schwefelsäure getrocknet zu haben, direkt in den Dampftrockenschrank, so nehmen sie im besten Falle einen gelblichen Ton an, können aber auch total zerfließen und verderben.

In Anbetracht, daß unser Vorrat an analysenreiner Säure sehr beschränkt war, mußten wir uns zu diesen Versuchen mit möglichst kleinen Proben begnügen. Um dennoch nicht allzugroße Analysenfehler zu erhalten, arbeiteten wir mit $^{n}/_{10}$ Kalilauge und ebenso mit $^{n}/_{10}$ Schwefelsäure. Wir gingen dabei aus von je 0,2 g Substanz.

Konstanten der α-Abietinsäure, Säurezahl direkt:				176.40
„ indirekt:				178.08
Verseifungszahl heiß	nach	2	Stunden:	245.28
„ kalt	„	24	„	240.80
„ „	„	48	„	256.20

Die sogenannte Esterzahl ist im obigen Falle sehr hoch, bis zu 80. Die Säure wäre also nach Fahrion eine sehr hoch oxydierte Harzsäure, sodaß erwartet werden sollte, sie werde einer Formel mit 3 O entsprechen. Dies wurde aber durch die Analyse nicht bestätigt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden				Berechnet für			
	I.	II.	III.	Im Mittel:	$C_{18}H_{26}O_2$	$C_{19}H_{28}O_2$	$C_{20}H_{30}O_2$	$C_{20}H_{32}O_2$
C =	78.94	78.97	78.67	78.86	78.83	79.16	79.47	78.95 %
H =	9.56	9.69	9.62	9.62	9.49	9.73	9.94	10.53 %

Molekulargewichtsbestimmung (nach der Siedemethode):

Gefunden:				Im Mittel:	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$:
283	291	293	292	289	288

Am besten paßt zu den obigen Resultaten die Formel $C_{19}H_{28}O_2$, die wir für die α-Abietinsäure adoptieren wollen.

Das Monokaliumsalz $C_{19}H_{27}KO_2$ verlangt 11.96 % K. $C_{20}H_{29}KO_2$ verlangt 11.47 % K. Durch Titration gefunden 10.97 % K.

Silbersalz. Dasselbe bildete ein weißes, sich am Lichte dunkel färbendes, amorphes Pulver. Es wurde hergestellt, indem man die

alkoholische Harzsäurelösung mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzte und stark verdünnte alkoholische Ammoniaklösung vorsichtig zutropfen ließ, wobei sich das Salz in feinen weißen Flocken ausschied. Nach dem Trocknen bei 70—80° wurde der Silbergehalt im Platintiegel als Silber bestimmt. Wir fanden: 27.14 % Ag. Das Silbersalz der Formel $C_{19}H_{27}AgO_2$ verlangt 27.34 %. $C_{20}H_{29}AgO_2$ verlangt 26.40 %.

Konstanten der β-Abietinsäure, Säurezahl direkt:				173.6
„ indirekt:				173.6
Verseifungszahl	heiß nach	2	Stunden:	189.0
„	kalt „	24	„	189.0
„	„ „	48	„	193.2

Die Analyse ergab:

	Gefunden				Berechnet für			
	I.	II.	III.	Im Mittel:	$C_{18}H_{26}O_2$	$C_{19}H_{28}O_2$	$C_{20}H_{30}O_2$	$C_{20}H_{30}O_2$
C =	78.91	78.93	79.02	78.95	78.83	79.16	79.47	78.95 %
H =	9.49	9.52	9.61	9.54	9.49	9.73	9.94	10.53 %

Auch hier kommt $C_{19}H_{28}O_2$ den gefundenen Werten am nächsten. Die β-Abietinsäure ist demgemäß ein Isomeres der α-Abietinsäure.

Molekulargewichtsbestimmung:

Gefunden:					Im Mittel:	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$:
280	306	295	289	301	294	288

Nach Beckmann (Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 735) werden beim Arbeiten mit konzentrierten Lösungen zu hohe Molekulargewichte gefunden. Dieser Umstand würde die Differenz zwischen dem berechneten Molekulargewicht von **288** und den gefundenen Mitteln von **299** und **294** erklären lassen, sodaß man nicht unbedingt, wie z. B. Fahrion und Koritschoner, nur aus diesem Umstande, bei sonst gleichen oder sehr ähnlichen Resultaten auf eine höhere Formel, z. B. $C_{20}H_{30}O_2$, abstellen zu müssen gezwungen ist. Übrigens sind die Differenzen relativ sehr klein und im Bereich der Fehlergrenze (allerdings für beide Formeln: 288 und 302).

Die geringe Differenz der Verbrennungsresultate der α- und β-Säure lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß man es mit zwei isomeren Säuren zu tun hat, denen beiden die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ (oder $C_{20}H_{30}O_2$) zukommt.

Das Monokaliumsalz der β-Abietinsäure $C_{19}H_{27}KO_2$ verlangt 11.96 % K., $C_{20}H_{29}KO_2$ verlangt 11.47, durch Titration ermittelt 10.82 % K.

Das Silbersalz ergab 27.03 % Ag. $C_{19}H_{27}AgO_2$ verlangt 27.34 %; $C_{20}H_{29}AgO_2$: 26.40 % Ag.

Die Cholesterinreaktionen der α- und β-Säure ergaben (zum Vergleich wurden Phytosterin und Isocholesterin herbeigezogen):

1. Liebermannsche Cholestolreaktion: Phytosterin: rotviolett, blau, grün. Isocholesterin: rot, gelb. α-Säure: rot, bläulichviolett, schmutzig grünlich-braun. β-Säure ebenso.

2. Salkowski-Hessesche Cholesterinreaktion: Phytosterin: Chloroform kirschrot, nach 15 Stunden violett; Schwefelsäure gelb mit starker Fluoreszenz; Tropfenfärbung blau, grünlich-gelb. Isocholesterin: Chloroform farblos, dann schwach rosa; Schwefelsäure gelb, ohne Fluoreszenz; Tropfenfärbung keine. α-Säure: Chloroform farblos; Schwefelsäure gelbbraun mit schwacher Fluoreszenz; Tropfenfärbung keine. β-Säure ebenso.

3. Machsche Reaktion: Phytosterin: violettrot, blau, violettgraulich. α-Säure: Rückstand rötlichviolett, schmutzig grün. β-Säure ebenso.

4. Tschugaeffsche Cholesterinreaktion: Phytosterin: Färbung rosarot, Fluoreszenz grünlich, eosinartig. α-Säure: Färbung rosarot, Fluoreszenz grünlich, eosinartig. β-Säure ebenso.

5. Hirschsohnsche Reaktion: Phytosterin: Rückstand grün, braunrot. α-Säure: Rückstand hellgrün, schmutzig rot. β-Säure ebenso.

Nachdem die ätherische Lösung des Kolophoniums an 1 %iger Ammonkarbonatlösung fast nichts mehr abgab, wurde dieselbe auf analoge Weise wie oben mit 1 %iger Natriumkarbonatlösung behandelt. Nach 20 Ausschüttelungen ging nichts mehr an das Na_2CO_3. Die Gesamtmenge der an Soda gehenden Säure betrug 31.6 %.

Die Ausbeuten waren rein weiß und flockig. Nach dem Trocknen der Säure auf Tontellern, bei gewöhnlicher Temperatur, stellten wir mit ihr Kristallisationsversuche an. Aus Äthylalkohol kristallisierte sie relativ leicht, d. h. sie setzte sich zuerst als braune Schmiere nieder, und nach einiger Zeit durchsetzte sich dieselbe mit kleinen Kristalldrusen, die nach 8—10 maligem Abpressen zwischen Filtrierpapier, Lösen in Alkokol, Erwärmen mit Tierkohle und Filtrieren, endlich analysenrein wurden; d. h. sie gaben einen fixen Schmelzpunkt und farblose Lösung. Durch jeweiligen Wasserzusatz wurde die Kristallisation beschleunigt, hingegen wurden die Kristalle immer gelblich.

Die Kristalle stellen Aggregate von glänzenden, farblosen Tafeln dar. Die Seitenkanten sind schwach abgerundet.

Wie die oben erwähnten Säuren wurde auch diese zuerst über Schwefelsäure, und sodann vorsichtig bei 100° getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag alsdann bei 153—154°.

Es ist aber möglich, daß durch noch länger fortgesetztes Umkristallisieren, bei allergünstigsten Bedingungen (d. h. denjenigen, die jeweilen eine möglichst schnelle Kristallisation bewirken, wie Kälte, günstiges Kristallisationsmedium usw.) der Schmelzpunkt noch mehr in die Höhe gegangen wäre. Da aber bei jeder Umkristallisation eine bestimmte Menge der Substanz verloren geht, d. h. in der Mutterlauge und auf dem Filtrierpapier bleibt, so war uns in Anbetracht unserer bescheidenen Säurevorräte in dieser Beziehung eine Grenze gesetzt.

Um zu sehen, ob sich die amorphen Säuren durch Bleiacetat auch hier in 2 verschiedene Teile trennen lassen, wurde die alkoholische Lösung der Säuren mit Bleiacetatlösung versetzt. Es bildete sich auch hier ein dichter, gelatinöser Niederschlag. Man filtrierte davon ab, und versetzte das Filtrat mit einem ziemlichen Überschuß von Bleiacetatlösung, und ließ dasselbe bis zum anderen Morgen in verschlossener Flasche stehen. Nach ca. 24 Stunden hatte sich in der Flasche wieder ein dritter Niederschlag gebildet. Nachdem davon abfiltriert war, ließen wir das Filtrat wieder mit Bleiacetatüberschuß stehen, und wieder bildete sich ein Niederschlag nach einiger Zeit. Wir wiederholten diese Experimente viermal, wobei das Filtrat immer heller wurde. Dasselbe wurde dann um eine allfällig darin vorhandene Säure, die kein Bleisalz bildet, zu isolieren, unter Umrühren in mit Salpetersäure angesäuertes Wasser gegossen. Es bildete sich eine weiße Trübung, aber keine der charakteristischen Säureflocken, woraus wir schlossen, die rückständige alkoholische Lösung enthalte keine oder doch nur Überreste der obigen ausgefällten Säure, und daneben noch Resen, das durch die Ausschüttelungen unvermeidlich immer den Rohsäuren in geringem Maße beigemischt bleibt.

Die mit Natronkarbonat ausgeschüttelte Säure bildet also ein unlösliches Bleisalz, und läßt sich nicht in zwei verschiedene Säuren zerlegen.

Das gewaschene und getrocknete Bleisalz wurde, wie oben beschrieben, zerlegt, durch Eintragen in mit Schwefelsäure versetzten Alkohol, Abfiltrieren vom Bleisulfat und Fällen in Wasser. Die in schneeweißen Flocken ausfallende Säure wurde getrocknet und wieder in Äthylalkohol zur Kristallisation gesetzt, wodurch dieselben Kristalle resultierten, wie von der nicht mit Blei behandelten Säure.

Wir behielten dieses Verfahren zum Reinigen der Säure bei. Die Säure wurde γ-Abietinsäure genannt.

Konstanten der γ-Abietinsäure, Säurezahl direkt:	182.0
„ indirekt:	183.4
Verseifungszahl heiß 2 Stunden:	189.0
„ kalt 24 „	183.4

Diese Angaben zeigen, daß diese Säure keine sogenannten Verseifungszahlen besitzt.

Die Analyse der getrockneten Säure ergab, nach vielen (20) Analysen, die sonderbarerweise immer Resultate lieferten, die sich nicht deckten, endlich Werte, die genügend zu einander stimmten.

Gefunden					
I.	II.	III.	IV.	V.	Im Mittel:
C = 78.81	79.19	79.05	79.99	79.22	79.05
H = 9.90	9.49	9.74	9.76	9.98	9.77

Berechnet für			
$C_{18}H_{26}O_2$	$C_{19}H_{28}O_2$	$C_{20}H_{30}O_2$	$C_{20}H_{32}O_2$
C = 78.83	79.16	79.47	78.95
H = 9.49	9.73	9.94	10.53

Auch diese Säure scheint demnach der Formel $C_{19}H_{28}O_2$ (oder $C_{20}H_{30}O_2$) zu entsprechen, also ein Isomeres der α- und β-Abietinsäure zu sein, weshalb wir sie dementsprechend γ-Abietinsäure nannten.

Optisches Verhalten der γ-Abietinsäure: $[\alpha]_D = -35.75$.

Das Monokaliumsalz $C_{19}H_{27}KO_2$ verlangt 11.96 % K. Durch Titration wurde ermittelt 12.67 % K.

Das Silbersalz ergab 26.93 % Ag. $C_{19}H_{27}AgO_2$ verlangt 27.34 %, $C_{20}H_{29}AgO_2$ 26.40 % Ag.

Die Methoxylbestimmung ergab ein negatives Resultat. Auch der Acetylierungsversuch verlief negativ. Es wurde wieder die ursprüngliche Säure mit dem Schmelzpunkte von 153—154° zurückerhalten.

Die Cholesterinreaktionen ergaben ähnliche Resultate wie bei den vorigen.

Liebermannsche Reaktion: rot-violett, grünlich-braun.

Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos; Schwefelsäure braungelb mit Fluoreszenz; keine Tropfenfärbung.

Machsche Reaktion: Rückstand bräunlich, schmutzig grün.

Tschugaeffsche Reaktion: rosarot mit Fluoreszenz; nach 3 Stunden schmutzig rotbraun mit Fluoreszenz.

Hirschsohnsche Reaktion: Rückstand grün, schmutzig rot.

In folgender Tabelle sind die Eigenschaften der drei isomeren kristallisierenden Abietinsäuren zusammengestellt.

42*

Name	Formel	C %	H %	Schmelz-punkt	Optisches Verhalten	Säure-zahl	Ver-seifungs-zahl
α-Abietinsäure . .	$C_{19}H_{28}O_2$	78.86	9.62	155°	wegen Mangel an Material nicht ausgef.	176.40	245.80
β-Abietinsäure . .	$C_{19}H_{28}O_2$	78 95	9.54	158°		173.60	189.00
γ-Abietinsäure . .	$C_{19}H_{28}O_2$	79.05	9.77	153—154°	$[\alpha]D = -35.75$	182.00	163.40

Die drei im Kolophonium gefundenen Säuren sind somit isomer. Sie unterscheiden sich von einander durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkalilösungen (Ammonkarbonat- und Sodalösung), durch ihre Bleisalze und ihre Schmelzpunkte. Die mit Ammonkarbonat ausgeschüttelten Säuren unterscheiden sich von der mit Soda ausgeschüttelten, dadurch, daß sie Esterzahlen geben, besonders hohe die α-Abietinsäure.

Der erste, der vermutete, daß die Abietinsäure der Autoren ein Gemisch aus mehreren Säuren ist, war wohl Vesterberg (1903). Er schreibt mir:

„Weil die stark linksdrehende Abietinsäure (vgl. weiter unten S. 671) bei kristallographischer Untersuchung sich als isomorph mit den früher in dieser Hinsicht untersuchten Abietinsäuren gezeigt hat, schließe ich, daß die Abietinsäure der früheren Autoren Gemische aus mehreren nicht nur isomeren, sondern auch isomorphen Harzsäuren gewesen sind.“

Die Vakuumdestillation der Harzsäuren ist schon oft vorgenommen worden. Die Resultate gehen ziemlich auseinander. Nach dem einen resultiert daraus überhaupt ein ganz anderer Körper, nach andern geht die ursprüngliche Säure in ein Isomeres über, nach dem dritten lassen sich die Harzsäuren gar nicht unzersetzt im Vakuum destillieren.

Zu dieser Vakuumdestillation bedienten wir uns der noch amorphen γ-Abietinsäure.

Wir ließen uns nun ein ca. 20 cm langes gußeisernes Rohr von 2 cm Durchmesser, das in der Mitte schwach knieförmig gebogen war, unten und oben mit einem Gewinde versehen. Auf dieses wurde unten ein starker Gewindekopf aufgeschraubt und oben eine Schraubenmutter, die an ihrem anderen Ende mit einem dünnern, auch gebogenen Eisenrohr verschraubt war. Das dicke Rohr war vorher mit der Säure gefüllt worden.

Nachdem die Verschraubungen hinten und vorn am Rohr auf dem Schraubstock absolut luftdicht angezogen worden waren, klemmten wir den Apparat über einer freien Flamme ein, und verbanden das

dünnere Ausflußrohr oben mit dem Rezipienten (einem tubulierten Kolbenvorstoß) und diesen mit der Luftpumpe. Wir konnten den Druck hinunterbringen bis auf 60 mm. Die Destillierröhre erwärmten wir nun mit der Flamme möglichst gleichmäßig von unten bis oben. Schon nach kurzer Zeit traten weiße Dämpfe in den Rezipienten über, die sich an den Wänden zuerst ganz weiß, und in feinsten Kristallblättchen ansetzten. Die weißen Dämpfe wurden allmählich dichter, und mit ihnen begann aus der Ausflußröhre eine zähflüssige, hellgelbe Masse auszufließen, die im Rezipienten sofort erstarrte. Die anfangs sehr schönen Sublimationen an den Wänden des Vorstoßes, begannen nun auch mehr oder weniger zu einer hellgelben Masse zusammenzufließen.

Nach Beendigung der Destillation war die ganze übergegangene Menge hellgelb, kolophonartig geworden. Ihr Geruch war teerartig, brenzlich. Wir lösten einen Teil dieser Masse in Äther auf, fügten Alkohol hinzu und stellten zur Kristallisation. Schon nach kurzer Zeit hatte sich die Lösung in ein kristallinisches Gemenge verwandelt. Nach einigen Umkristallisationen erhielten wir die charakteristischen Büschel von dreieckigen Blättchen der γ-Abietinsäure. Ihr Schmelzpunkt lag genau bei 161°. Also noch etwas höher als derjenige, den wir bis jetzt von der γ-Abietinsäure erhalten hatten.

Die Analyse der gut getrockneten Säure ergab:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	Im Mittel:	γ-Abietinsäure:
C =	79.06	78.66	78.83	79.05 %
H =	9.90	9.90	9.90	9.77 %

Die geringe Menge an analysenreiner Substanz gestattete uns leider nicht mehr Analysen zu machen, doch können wir auf Grund der annehmbaren Analysenzahlen, und des hohen Schmelzpunktes, der höchstens für größere Reinheit der Säure sprechen würde, die Säure, die aus der Vakuumdestillation resultierte, als mit der γ-Abietinsäure identisch bezeichnen. Die in dem Rezipienten ungelöst zurückgebliebenen Anteile des Destillates waren nach einigen Tagen von Kristallen völlig durchsetzt.

Maly stellte seine Säure dar, indem er das zerkleinerte Kolophonium mit 70%igem Alkohol digerierte, die entstandene Lösung, die gelbbraun war, dekantierte und das Verfahren noch zwei- bis dreimal wiederholte, bis der Rückstand, den er jeweilen zwischen Filtrierpapier abpreßte, weiß geworden war. Diesen löste er dann endlich in starkem Alkohol in der Wärme auf und stellte zur Kristallisation. Auf genau dieselbe Weise haben wir uns auch Säure dargestellt, die wir kurz „Maly-Säure“ nennen wollen, und zwar mit gutem Erfolge. Die nach

10—12 maligem Umkristallisieren erhaltenen Aggregate sind rhombisch, tafelförmig und farblos und erreichten oft eine Kantenlänge von 1 cm. Sonderbarerweise konnten bei ein und derselben Säure sowohl Kristallisationen in sehr festen, weißen Krusten, wie in den eben beschriebenen Blättchen beobachtet werden. Die Bedingungen, unter welchen die eine oder andere Kristallisationsart entsteht, mit Sicherheit herauszufinden, war uns nicht möglich. Wahrscheinlich ist, daß die Stärke des zur Kristallisation angewendeten Alkohols hierbei eine Rolle spielt.

Die schönsten Kristalle, die sich sofort bildeten, wurden aus einer warmen Lösung der Säure erhalten, der man soviel Wasser zusetzte, bis eben eine Trübung einzutreten begann. Beim allmählichen Erkalten schieden sich die obengenannten Blättchen wunderschön ab. Krusten erhielt man dagegen aus einer Lösung der Säure, die in konzentriertem Alkohol lange stehen blieb. Es hatte sich alsdann am Boden des Gefäßes eine sehr harte Kristallmasse, ohne eigentliche Struktur, abgeschieden, die man nur durch Zersprengen des Gefäßes herausbekommen konnte.

Die, wie bei der α-Abietinsäure beschrieben, getrocknete Säure stellte je nachdem ein weißes Pulver dar oder eine Menge schimmernder Kristallblättchen. Der höchste Schmelzpunkt der Säure lag scharf bei 161^0, d. h. die Säure beginnt bei 150^0 zu sintern und zieht sich allmählich zusammen. Bei 161^0 schmilzt plötzlich die ganze Masse zu einem klaren Tropfen, und zwar gab sowohl die Säure in Krusten wie die in Blättchen endlich diesen Schmelzpunkt. Hingegen ist auch hier nicht ausgeschlossen, daß durch länger fortgesetzte Umkristallisation der Schmelzpunkt noch höher getrieben werden kann.

Die nach der Vorschrift Flückigers, der in eine alkoholische Kolophoniumlösung trockenen Chlorwasserstoff einleitete, worauf die Säure in weißen, bald kristallinisch werdenden Massen ausfällt, bereitete Säure, kristallisierte ebenfalls in schönen dreieckigen Blättchen von der typischen Gestalt, die Mach resp. Grabe beschreibt. Ihren Schmelzpunkt brachten wir auch auf 161^0.

Endlich bereiteten wir uns noch eine Säure nach meiner Methode, durch Ausziehen einer ätherischen Kolophonlösung mit 1—10%iger Natronhydratlösung. Die nach der gewohnten Methode gefällte und getrocknete Säure stellte im Rohzustande ein rein weißes, amorphes Pulver dar. Das vollständige Austrocknen dieser Säure bereitete viele Schwierigkeiten, weil die Säure infolge ihrer voluminösflockigen Form, in der sie ausfällt, das Wasser hartnäckig einschließt. Wir versuchten, durch Trocknen bei ca. 50^0 die Sache zu beschleunigen

durch Abpressen der ganzen Masse zwischen Filtrierpapier unter der hydraulischen Presse und durch Zentrifugieren der Säure. Der Erfolg blieb auf jede Weise ein ziemlich geringer. Erst durch fortgesetzt erneutes Aufstreichen der Säure auf ungebrannte Tonteller gelangten wir zum Ziele. Die so bereitete Säure machte mehr Schwierigkeiten zu kristallisieren, als die beiden vorher erwähnten, indem sie neben Kristallen die bekannten braunen Schmieren ausschied, die die Kristalle umgaben. Nach wiederholtem Abpressen und Umkristallisieren gelangten wir jedoch auch zu einem genügend reinen Produkte, das in Blättchen und Krusten kristallisierte. Den Schmelzpunkt dieser Säure brachten wir indes nur auf 150°.

Methoxylnachweis und Acetylierungsversuche fielen bei allen diesen, nach den 3 Methoden dargestellten Säuren negativ aus.

Maly fand für seine Säure den Schmelzpunkt bei 135°, Flückiger für die seine bei 165°. Mach fand für die nach Flückigers Methode hergestellte Säure den Schmelzpunkt bei 153 bis 154° und für die nach Maly hergestellte bei 139—140°.

Koritschoner[1]) fand für dieselbe Säure ähnliche Schmelzpunkte 153—154° resp. 143—144°. Für die nach Tschirch hergestellte Säure findet er 153—154—160°, je nachdem, ob er rasch oder langsam erhitzt. Koritschoner schreibt diese Differenzen nicht sowohl dem mehr oder weniger großen Reinheitsgrad dieser Säuren zu, als vielmehr der Verschiedenheit ihrer Darstellungsweise, und vermutet sogar, die einzelnen Säuren seien nicht identisch, sondern isomer.

Diese Frage zu diskutieren, ist überflüssig. Denn wie wir feststellten, ist diese alte „Abietin-Sylvinsäure" keine reine Säure, sondern ein Gemisch; und alle bisherigen Forscher haben nicht mit reinem Material, sondern mit Gemischen gearbeitet.

Der direkte Nachweis für diese Tatsache wurde erbracht, indem man 10 g reine kristallisierte „Maly-Säure" in Äther löste und mit 1 %iger Ammonkarbonatlösung so gut wie möglich erschöpfte, und sodann mit Natronkarbonat fertig auszog, ganz wie das Kolophon behandelt worden war (s. oben). Die abgeschiedenen Säuren verhielten sich ganz den beim Kolophonium an den entsprechenden Stellen gefundenen, analog. Die an Ammonkarbonat gehende Säure ließ sich durch Bleiacetat in zwei Isomere trennen, die an Soda gehende Säure nicht. Auch kristallisierten alle 3 Säuren und ergaben die entsprechenden Schmelzpunkte.

[1]) Arch. d. Pharm. 1902, S. 568.

Die Elementaranalysen dieser alten „Abietin-Sylvinsäure“ ergaben auch von den anderen Säuren verschiedene Zahlen, und zwar wurde sowohl die „Maly-Säure“ als diejenige nach Flückiger, als auch diejenige nach Tschirch (in kristallinischem Zustande) zur Analyse herangezogen.

Es wurde gefunden:

	I.	II.	III.
C =	78.10	78.02	78.02 %
H =	9.44	9.78	9.46 %

Die ätherische Lösung des Kolophoniums, die nichts mehr an Natriumkarbonatlösung abgab, wurde einige Male mit destilliertem Wasser gewaschen, um die letzten Spuren der Sodalösung zu entfernen, und die Harzlösung sodann zuerst mit einer 1 %igen Natronhydratlösung und dann mit einer 10 %igen ausgeschüttelt.

Die Resultate blieben sich ganz gleich, d. h. die Laugen nahmen gar nichts mehr auf, das Kolophonium war somit von Säuren befreit.

Die mit der Zeit dunkelbraun gewordene Harzlösung brachten wir in einen großen Kolben und zogen zunächst durch Destillation den Äther ab. Es hinterblieb eine zähflüssige, sehr aromatisch riechende Masse, die wir nun während $1^1/_2$ Monate unausgesetzt der Wasserdampfdestillation, zuletzt unter KOH-Zusatz, unterwarfen, d.h. wir destillierten solange, bis das übergehende Wasser geruch- und geschmacklos war.

Die Menge des ätherischen Öles, die überging und die wir durch Ausziehen mit Äther und Aussalzen sammelten, war zwar sehr gering, wie ja auch beim Kolophonium zu erwarten war, aber doch dauerte es $1^1/_2$ Monat, bis alles Öl übergetrieben war.

Das gesammelte, entwässerte und in der Kälte entätherte Öl war hellgelb und roch nach Terpentinöl sowie etwas kampferartig und machte 0.4—0.7 % des Gewichtes des angewandten Kolophoniums aus.

Die in der Kochflasche zurückbleibende Masse war braun, zäh. Beim Erkalten wurde sie konsistenter, in der Hand beginnt sie nach einiger Zeit zu erweichen. Mit kaltem Wasser geknetet wurde sie bedeutend härter und heller, fast weiß, verlor aber sowohl Farbe wie Konsistenz nach einiger Zeit. Wir versuchten das Resen zu reinigen, d. h. heller und fester, womöglich pulverförmig zu machen durch Lösen in Äther und Ausfällen in Wasser. Das Resen fiel schmierig aus und konnte von den Wänden des Gefäßes abgekratzt werden. Doch schon

nach kurzer Zeit nahm es wieder die frühere Konsistenz an, die Farbe hatte sich überhaupt nicht geändert. Es löste sich in allen schon erwähnten Lösungsmitteln.

Andere Versuche, das Resen fester zu bekommen, z. B. durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade oder im Trockenschrank, langem Aufenthalt im Exsikkator usw. verliefen alle gleich resultatlos. Das Resen blieb braun und weich, und deshalb nahmen wir auch keine Elementaranalyse damit vor, da es sich bei einer so beschaffenen Substanz unmöglich um einen reinen, oder wenigstens nahezu reinen Körper handeln konnte. Die Ausbeute an Resen betrug 5—6 % des Gewichtes des angewandten Kolophoniums.

Zum Schlusse sei noch die Löslichkeit in Petroläther besprochen.

Fahrion[1]) gründet auf die verschiedene Löslichkeit des Kolophoniums in Petroläther eine neue Hypothese, an deren Hand er die Konstitution des Kolophoniums zu beleuchten sucht und für die Harzsäure eine eigene Formel aufstellt. Er geht nämlich von folgenden Grundsätzen aus.

Er läßt 2—2,1 g fein gepulvertes Kolophonium mit kaltem Petroläther unter öfterem Umschütteln mehrere Tage im verschlossenen Kolben stehen. Hierauf filtriert er den ungelösten Rückstand ab und wäscht ihn gut mit Petroläther nach. Er bestimmt sodann sowohl von diesem, als auch von dem gelösten Anteile, die Säure- und Verseifungszahlen, und findet im gelösten Anteile eine sehr kleine Ätherzahl (1,6), so daß der unlösliche Anteil also die Ursache der übrigens beträchtlich höheren Ätherzahl des Kolophoniums wäre. Der petrolätherunlösliche Anteil bedingt demnach die Ätherzahl zum allergrößten Teile. Daraus schließt er: „in dem petrolätherlöslichen Anteile des Kolophoniums hat man es mit den eigentlichen Harzsäuren, in dem petrolätherunlöslichen Anteil dagegen mit Oxydationsprodukten dieser Harzsäuren, mit „oxydierten Harzsäuren“ zu tun, deren Menge bei Fortschreiten der Oxydation zunimmt.“ Diese Oxydation bezeichnet er als Autoxydation der Harzsäuren, die durch Luft und Licht veranlaßt wird.

Er weist auch an verschiedenen Kolophoniumproben, die kürzere oder längere Zeit dem Einflusse von Licht oder Luft ausgesetzt waren,

[1]) Zeitschr. f. angewandte Chemie, 1901, S. 1197 ff.

nach, daß in der Tat der petrolätherunlösliche Anteil mit der Dauer der Einwirkung zunimmt und ebenso, daß die Verseifungs- resp. Ätherzahl entsprechend höher wird. Auf diese Weise kommt er endlich zu der Schlußfolgerung, daß alle bisherigen Autoren, die seine Hypothese von der Autoxydation der Harzsäuren leider noch nicht gekannt und ihre Versuche bei Luftzutritt gemacht haben, eben nicht mit reinem, sondern oxydiertem Material gearbeitet haben.

Er findet daher, z. B. bei Machs Formel für Abietinsäure, daß der Sauerstoffgehalt etwas zu hoch sein müsse, und streicht demgemäß ca. 1 % O, das nun dem C und H zu gute kommt. Auf diese Weise gelangt er zu der Abietin-Sylvinsäureformel, die ihm paßt, d. h. $C_{20}H_{30}O_2$. Er selbst führt keine eigenen Analysen aus, um seine Behauptungen durch Tatsachen zu stützen.

In Anbetracht der eingehenden Besprechung, die Fahrion dieser „Autoxydations"-Neigung des Kolophoniums (vgl. oben S. 647) zu teil werden läßt, haben wir uns auch etwas mit dieser Sache befaßt. Das Kolophon wurde unter öfterem Umschütteln in verschlossener Flasche in Petroläther stehen gelassen; sodann auf die angegebene Weise der Rückstand bestimmt.

Aus den Daten der Tabelle auf S. 649 ist ersichtlich, daß allerdings mit dem Alter des Kolophoniumpulvers (das eine größere Angriffsfläche bietet als die ganzen Stücke) die Unlöslichkeit in Petroläther, sowie die „Ätherzahl" ganz bedeutend zunehmen. Aber warum ist diese Zunahme unbedingt einem Oxydationsvorgange zuzuschreiben?

Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich ist, sind aus dem Kolophon 3 isomere Säuren gewonnen worden. Zwei von denselben geben keine oder nur so geringe „Ätherzahlen", daß dieselben vielleicht als Analysenfehler aufgefaßt werden können. Die dritte hingegen gibt ganz beträchtliche Ätherzahlen.

Die Lösungsversuche in Petroläther wurden nun auch auf diese reinen isolierten Säuren ausgedehnt, und zwar nicht auf dieselbe Weise wie Fahrion, sondern indem man von Zeit zu Zeit den Petroläther vom ungelösten Rückstand abgoß und neuen aufschüttete. Wir gelangten auf diese Weise zu dem Resultate, daß alle Säuren und auch das Resen in Petroläther mehr oder weniger löslich seien, und zwar löste sich die

α-Abietinsäure . . . . 1 g in ca. 500 ccm Petroläther.
„ gibt hohe Verseifungszahl.
β-Abietinsäure . . . . 1 g in ca. 100 ccm Petroläther.
„ gibt niedrige Verseifungszahl.

γ-Abietinsäure	1 g in ca. 100 ccm Petroläther.	
„	gibt keine Verseifungszahl.	
Resen	1 g in ca. 50 ccm Petroläther.	
Malysäure (krist.)	1 g in ca. 20 ccm Petroläther.	
Kolophonium (Caesar & Loretz) frisches Pulver:	1 g in ca. 60 ccm.	
„ „ altes „	1 „ „ „ 400 „	

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich:

1. daß alle Harzsäuren und jedes Kolophonium mehr oder weniger in Petroläther löslich sind.

2. daß, wie Fahrion schon beobachtet hat, die Verseifungszahl mit der Unlöslichkeit resp. Schwerlöslichkeit in Petroläther zunimmt. Die α-Abietinsäure z. B., die am schwersten in Petroläther sich löst, gibt hohe Verseifungszahlen. Die in Petroläther relativ leicht lösliche γ-Abietinsäure gibt keine Verseifungszahlen.

3. daß sowohl Kolophonium (frisches Pulver) als Malysäure leichter löslich sind als die isolierten Säuren. Dieser Umstand wäre damit zu erklären, daß die einzelnen Säuren sich leichter in den verdünnten Lösungen der anderen Säuren und des Resens lösen als in reinem Petroläther, eine Eigentümlichkeit, die auch bei anderen Körpern beobachtet wurde.

Daß nicht die Lösung des Resens allein diese leichtere Löslichkeit bewirkt, ist von uns in einem besonderen Versuche nachgewiesen worden, allein es läßt sich ja sehr gut denken, daß die Lösung aller Säuren zusammen für jede einzelne Säure ein günstiges Lösungsmedium abgibt.

Was nun die Beziehungen anbelangt, die zwischen der Schwerlöslichkeit in Petroläther, der erhöhten Verseifungszahl und dem Alter des Harzpulvers bestehen, die Fahrion alle auf Rechnung der Autoxydation setzt, so scheint die Annahme naheliegend, es handele sich da um tiefer greifende Vorgänge. Wäre es nicht denkbar, daß durch irgend einen Einfluß der Luft oder des Lichtes in den Säuren vielleicht mit der Zeit intramolekulare Veränderungen vor sich gingen, daß die β- und γ-Abietinsäuren sich allmählich zu α-Säure transformierten?

Die gleichzeitige Zunahme der Schwerlöslichkeit und die Ätherzahl ließen sich auf diese Weise zwangloser erklären als durch die Annahme einer Autoxydation der Säuren.

Wir bestreiten jedoch nicht, daß bei Harzsäuren Oxydationen oder Zersetzungen oder Veränderungen infolge der Luft oder des

Lichtes, die zur Bildung gelber amorpher Körper führen, vorkommen, können (vgl. das Kapitel Autoxydation in dem Allg. Teil, S. 17).

Fahrion[1]) hält auch neuerdings an seiner Theorie der Autoxydation fest und möchte der Abietinsäure lieber die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ wie $C_{19}H_{28}O_2$ geben. Er findet, daß unsere Säurezahlen und die aus diesen von ihm berechneten Molekulargewichte besser auf $C_{20}H_{30}O_2$ stimmen. Die direkt bestimmten Molekulargewichte stimmen aber besser auf $C_{19}H_{28}O_2$, ebenso mehrere Salze und die Analyse der freien Säure. Auf die Säure- und Verseifungszahlen lege ich kein so großes Gewicht wie Fahrion, der seine ganze Theorie auf sie aufbaut. Denn da wir noch nichts über die alkalibindenden Atomgruppen wissen (ob COOH oder OH), auch nicht wissen, ob sich nicht beim Titrieren Veränderungen vollziehen — vielleicht gerade im Sinne der Fahrionschen Theorie — ist die Säure- und Verseifungszahl ein so unsicherer Boden, daß ich wenigstens auf ihm keine Theorie aufbauen möchte.

In einem Punkte möchte ich aber Fahrion beistimmen. Nämlich, daß Autoxydationen bei den Harzen und ihren Bestandteilen möglich sind, also vorkommen können, vielleicht ist das auch von mir in zahllosen Fällen beobachtete Gelbwerden der Harzsäuren einer solche Autoxydation zuzuschreiben und die die kristallinischen Abietinsäuren begleitenden amorphen Körper sind die Produkte dieser Autoxydation (vgl. auch oben S. 19). Was ich gegen die Theorie einwende, ist nur, daß der Beweis für die Autoxydation bisher nur durch die Gewichtszunahme, die das Kolophonium beim Liegen an der Luft erfährt, erbracht wurde, es aber nicht gelang, die Produkte der Autoxydation zu fassen und zu analysieren, also den exakten Nachweis zu führen, daß wirklich eine Autoxydation der Harzsäuren stattfindet. Die von Fahrion und Weger[2]) festgestellte Tatsache, daß beim Liegen an der Luft die in Petroläther unlöslichen Teile des Kolophoniums sich vermehren und diese „oxydierten Harzsäuren" durch naszierenden Wasserstoff wieder in Petroläther löslich werden, ist ein interessanter Fingerzeig, aber noch kein exakter Beweis. An welchem Teile des Kolophoniums die Autoxydation sich vollzieht, ist jedenfalls noch ganz unklar. Durch nichts ist bewiesen, daß es nur die Harzsäuren sind, an welche sich Sauerstoff anlagert. Ebenso gut könnte das Resen und die Reste ätherischen Öles bei der Sauerstoffaufnahme beteiligt sein. Entschieden kann die Frage nur durch Untersuchung reiner Körper werden. Fahrions Substanzen waren unreine Gemische.

Auf sichererer Basis ruhen übrigens die Versuche von Labatut und Rauschenbach, über die ich bereits oben im Kapitel Autoxydation (S. 19) berichtet habe. Ich verweise auf das dort Angeführte.

Endlich sei auch nochmals die Formel der Abietinsäure diskutiert.

Zunächst sei auf das im Kapitel Coniferenharze (S. 518) Gesagte verwiesen.

Fahrion[3]) berechnet das Molekulargewicht der Abietinsäure aus der inneren Verseifungszahl zu 313.5 und 313.9, 314.6 und 313.2. Da er annimmt, daß Mach eine oxydierte Abietinsäure untersucht hatte, zieht Fahrion von seiner Analyse

[1]) Zur Kenntn. d. Kolophoniums, Zeitschr. angew. Chem. 1904, 239. Die Zahlen unserer Abietinsäure-Analysen sind falsch zitiert. Wir fanden nicht 78.05 u. 9.61 sondern für α: 78.86 und 9.62, für β: 78.95 und 9.54, für γ: 79.05 und 9.77.

[2]) Die Sauerstoffaufnahme der Öle und Harze. Chem. Rev. 1898, Heft 11/12.

[3]) Zeitschr. angew. Chem. 1901, S. 1197.

0.8 % O ab. Alsdann stimmt die Formel auf $C_{20}H_{30}O_2$ und dies ist nach Fahrion die Formel der Abietinsäure.

V. Dietrich[1]) meint, daß Abietinsäure und Pimarsaure isomer sind.

Er fand:

Abietinsäure				Pimarsäure	
C = 79.51	79.70	79.01	79.07	79.49	79.43 %
H = 9.65	9.70	9.62	9.52	9.65	9.62 %
Mittel				Mittel	
C = 79.32				79.45 %	
H = 9.63				9.63 %	

Sie unterscheiden sich durch den Schmelzpunkt, die Kristallform, das Ammoniak- und Barytsalz und das Drehungsvermögen.

Mead und Kremers[2]) benutzten zur Darstellung der Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium die Unverdorbensche Methode. Der Schmelzpunkt der über $CaCl_2$ getrockneten Kristalle betrug 149—150° (bis 156°). Die Kristallform war die der Abietinsäure. Die Kristalle waren zu Rosetten vereinigt.

Sie fanden:				Mittel	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$
C = 79.74	79.83	79.37	79.26	79.55	79.47 %
H = 10.51	10.99	10.14	10 16	10.45	9.93 %

Sie geben der Abietinsäure (Sylvinsäure Trommsdorffs) also die Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Das Molekulargewicht war, mit Eisessig bestimmt, = c. 300, die Versuche mit Benzol ergaben c. 600 ($C_{20}H_{30}O_2$ verlangt 301.32).

Diese Abietinsäure drehte $\alpha_D = - 53^0 42'$. Die Autoren nehmen im Molekül eine Karboxylgruppe an.

Neuerdings ist auch Paul Lewy[3]) dafür eingetreten, daß der Abietinsäure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zukommt.

Er stellte die Abietinsäure durch Vakuumdestillation von amerikanischem Kolophonium dar. Die glasartige Hauptfraktion (75%) lieferte mit Methylalkohol Kristalle vom Schmelzpunkt 165°, nach Umkristallisieren 182°.

Die Analysen ergaben:

C = 79.54	79.22	79.35	79.19	79.40	79.35 %
H = 9.73	9.96	10.24	9.69	9.79	9.72 %

Diese Zahlen liegen also zwischen $C_{19}H_{28}O_2$ (C = 79.16 H = 9.73%) und $C_{20}H_{30}O_2$ (C = 79.47 H = 9.93%).

Molekulargewicht. Gefunden: 314, 301, 305 (nähert sich mehr $C_{20}H_{30}O_2$).

Die Titration stimmte gut auf $C_{20}H_{29}KO_2$.

Das Natriumsalz wurde dargestellt durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit der berechneten Menge Na als Natriummethylat. Es kristallisiert in feinen Nadeln.

---

[1]) Thèse, Bern 1883.

[2]) Proceed. Amer. Pharmaceut. Associat. 1893 (41) p. 198; dort auch die ältere Literatur.

[3]) Zeitschr. angew. Chem. 18 H. 44.

Gefunden Na			Berechnet für $C_{19}H_{27}NaO_2$	Berechnet für $C_{20}H_{29}NaO_2$
6.86	6.92	6.86	7.42	7.09 %

Dies Salz stimmt besser auf $C_{20}H_{30}O_2$. Aber da diese Harzsäuresalze sich leicht zersetzen, könnte auch das Salz einer Säure $C_{19}H_{28}O_2$ vorliegen.

Die wässerige Natriumabietinatlösung liefert mit Chlorcalcium Calciumabietinat.

Gefunden Ca	Berechnet für $C_{38}H_{54}O_4Ca$	Berechnet für $C_{40}H_{58}O_4Ca$
6.03	6.51	6.23 %

Die Differenz liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

Das Silbersalz, aus der ätherischen Lösung durch Alkohol ausgefällt und bei 80° getrocknet, lieferte:

Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{27}O_2Ag$	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Ag$
C =	58.42			57.72	58.68 %
H =	6.94			6.84	7.09 %
Ag =	26.22	26.29	26.37	27.34	26.40 %

Das Silbersalz stimmt also besser auf $C_{20}H_{30}O_2$.

Aus Natrium- und aus Silberabietinat entstehen durch Erhitzen mit Jodalkylen bei Gegenwart der entsprechenden Alkohole die zugehörigen Säureester, welche farb- und geruchlose dicke Flüssigkeiten bilden, der Methylester siedet bei 220—221° (13 mm), der Äthylester bei 236—238° (17.5).

Der Methylester lieferte:

Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$	Berechnet für $C_{21}H_{32}O_2$
C =	79.65	79.31	79.68	79.47	79.75 %
H =	9.98	9.86	9.90	9.94	10.13 %

Die Differenzen liegen in den Fehlergrenzen.

Der Äthylester lieferte:

Gefunden				Berechnet für $C_{21}H_{32}O_2$	Berechnet für $C_{22}H_{34}O_2$
C =	79.94	80.18	79.88	79.74	80.00 %
H =	9.98	10.08	10.06	10.12	10.30 %

Die Differenz liegt in den Fehlergrenzen.

Aus der Untersuchung Lewys kann keinesfalls der Schluß gezogen werden, daß Machs Abietinsäureformel $C_{19}H_{28}O_2$ „zweifellos falsch" ist. Man kann nur sagen, daß Lewys Untersuchung einiges beigebracht hat, was eher für $C_{20}H_{30}O_2$ spricht, die meisten Analysen sprechen ebenso gut für $C_{19}H_{28}O_2$.

Die Frage, welche Formel der Abietinsäure zukommt, ob $C_{19}H_{28}O_2$ oder $C_{20}H_{30}O_2$ ist also immer noch nicht endgiltig beantwortet. Ich neige, gestützt auf die Untersuchung des Harzes von Pinus palustris und der Ag.-Bestimmung im Silbersalze neuerdings auch dazu, die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ für wahrscheinlicher zu halten.

Auch Vesterberg neigt zu der Ansicht, daß die Formel der Abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ ist. Er schreibt mir (1906):

„Nachdem ich etwa im Jahre 1890 gefunden hatte, daß Dextropimarsäure sich in alkoholischer Lösung gut titrieren läßt, habe ich mehrmals auch Abietinsäure titriert und dabei ein ebenso hohes — oder gewöhnlich, wegen der leichten Oxydierbarkeit der Säure — ein ein wenig höheres Äquivalentgewicht wie für Dextropimarsäure gefunden.“

Er fügt hinzu:

„Die gut gereinigte Säure gibt unter gewissen Umständen eine Reihe von gut kristallisierenden Salzen, von denen einige umkristallisiert werden können. Es hat sich dabei gezeigt, daß auf diesem Wege das Drehungsvermögen der Säure wenigstens bis $[\alpha]_D =$ — 109° gesteigert werden kann. Auch diese stark linksdrehende Säure ist aber wohl noch nicht frei von optischen Isomeren.“

„Das Natriumsalz der Abietinsäure habe ich in großen Prismen erhalten. Es gelang mir aber merkwürdigerweise nicht, dasselbe umzukristallisieren.“

Während die Abietinsäure sehr unbeständig ist, ist die Dextropimarsäure sehr beständig. Vesterberg schreibt mir, daß er gefunden habe, daß man sie im Vakuum destillieren könne, ohne daß sie ihr Drehungsvermögen verliere und daß sie Jahrzehnte lang farblos bleibe und ihren Schmelzpunkt nicht ändere.

2. Französisches Kolophonium.

Das französische Kolophonium wird aus der gemme molle (siehe Bordeaux-Terpentin) dargestellt. Die gemme molle wird aus den Fässern in gemauerte Zisternen entleert und gelangt von diesen in große offene oder geschlossene kupferne Kessel. Dort wird sie mit Barras gemischt (50 kg auf ein Faß gemme molle von ca. 340 l) und auf freiem Feuer auf 100—130° erhitzt. Sobald der Kesselinhalt dünnflüssig geworden ist, wird gehörig umgerührt, das Feuer entfernt und einige Stunden ruhig stehen gelassen. Der Sand setzt sich zu Boden, die Holz- und Rindenspähne, Nadeln usw. schwimmen oben auf. Beides wird entfernt. Dann gelangt der Balsam in die Destillierblase, erhält einen Zusatz von Wasser und wird nun entweder über freiem Feuer oder mit Dampf destilliert.[1])

[1]) Man unterscheidet bei der Distillation à la vapeur: Die Appareils H. Violette, die Usine Labayle, den Appareil Gabriel Col, A. Dalbouze, A. Germox, A. Dorian frères (vgl. Rabaté, l'industr. des résines, p. 107).

Der Rückstand in der Destillierblase wird noch flüssig durch einen Hahn abgelassen, durch mehrere Metalldrahtnetze filtriert und in Fässer abgelassen, worin es erstarrt. Es ist dies das (französische) Kolophonium. Die Farbe desselben wechselt sehr. Die hellen nennen die Destillateure „Colophanes“, die dunkleren „Brais“ (gelbes: Brai clair; rotgelbes: Arcanson oder brais américains; braunes oder schwarzes: Brai noir). Die dunkelsten werden meist in den Landes selbst auf Harzöl (huiles pyrogénées) in der Weise verarbeitet, daß man sie mit 1—2% Kalk gemischt der trockenen Destillation unterwirft.

Durch Einrühren von 10% Wasser in das noch flüssige soeben erst destillierte Kolophonium erhält man das Résine jaune, das sogenannte Burgunderpech (s. d.).

Die Rückstände, die in den Kesseln und Destillierblasen und auf den Draht- oder Strohfiltern bleiben, werden auf Pech verarbeitet. Man füllt die Rückstände in einen gemauerten, unten mit einem Abflußrohr versehenen Ofen und zündet den Inhalt von oben an, indem man dafür sorgt, daß von unten keine Luft zutritt. Das hierbei gewonnene Pech wird entweder als solches verwertet oder auf minderwertiges Terpentinöl und Brai sec verarbeitet.

Die Märkte für die Harzprodukte sind Bordeaux und Dax. Die Produktion beträgt jährlich 20 Millionen kg Terpentinöl und 60 Millionen kg Kolophonium und andere Harzprodukte; $^1/_3$ davon wird aus Frankreich exportiert.

Bez. der chemischen Untersuchung vgl. die Kapitel Bordeauxterpentin und Kolophonium.

3. Terebinthina cocta.

Der nach der Destillation des Terpentins in der Blase verbleibende direkt abgelassene Destillationsrückstand wird bisweilen als Terebinthina cocta bezeichnet und als solcher in den Handel gebracht. (Geschmolzen bildet dieser Rückstand bekanntlich das Kolophonium.) Er enthält noch ein wenig Äther. Öl und etwas Wasser und zeigt unter dem Mikroskop betrachtet kristallinische Beschaffenheit.

4. Wasserharz.

Unter dem Namen Wasser- oder Weißharz, Weißpech, resine hydraté, resine jaune, auch Burgunderpech, poix de Bourgogne, pix burgundica oder Resina pini wird ein Harz in den

Handel gebracht, welches aus französischem Kolophonium in der Weise hergestellt wird, daß man in das geschmolzene Kolophonium Wasser einrührt. Es bildet fast geruchlose, hellgelbliche, trübe Stücke, deren Splitter unter dem Mikroskop, in eine gleichmäßige Grundmasse eingebettet, runde, oft noch Wasser enthaltende Blasen zeigen.

Unter dem Namen „Burgunderpech" ging ehedem auch geschmolzenes und koliertes, am Baum eingetrocknetes Harz von Picea vulgaris (oder Pinus maritima), das wohl auch den Namen Resina pini trug.

β) Produkte der trockenen Destillation.

1. Harzessenz und Harzöl.

Pelletier[1]) gibt (1837) an, daß ein bei der Leuchtgasfabrikation aus Kolophonium erhaltenes Harzöl mit Ätzlauge behandelt und dann technisch verwendet werde. Auch Böttcher erwähnt,[2]) daß als Nebenprodukt bei der Bereitung von Leuchtgas aus Harz ein naphtalinhaltiges „Harzöl" abfalle. Daraus geht, wie Victor Schweizer[3]) und neuerdings auch Willi Schultze[4]) bemerken, hervor „daß der Ursprung der Harzölindustrie auf die Versuche Leuchtgas aus Kolophonium darzustellen zurückzuführen ist". Der jungen Industrie war aber wegen der großen Konkurrenz des Steinkohlenleuchtgases keine lange Blüte beschieden. „Man versuchte nunmehr das bisher als Nebenprodukt abfallende Harzöl in möglichst großer Ausbeute darzustellen und die Entstehung des Gases stark einzuschränken. Äußerst langsame Destillation des Kolophoniums führte zum Ziel."

Das so gewonnene rohe, harzhaltige Öl wurde mit gelöschtem Kalk angerührt und lieferte ein vorzügliches Schmiermittel für Wagenachsen (Wagenfett) und wurde, seit die Eisenbahnen aufkamen, mit Natronlauge gereinigt und mit Rüböl gemischt, besonders zur Ölung der Waggon-Radachsen verwendet.

[1]) Lieb. Ann. 23, S. 150.

[2]) Lieb. Ann. 33, S. 341.

[3]) Die Destillation der Harze in Hartlebens Chem. Techn. Biblioth. Bd. 281 (1905). Vgl. auch Rabaté, l'industrie des résines p. 150, A. Kunkler, Die Destillation der Harze und der Harzöle, die Raffination der Harzöle und Nebenprodukte. Mannheim 1897. F. Boley, Neuerungen und Verbesserungen in der Aufarbeitung von Rohterpentin und Harz. Leipzig 1899; Hoffmann, Fabrikation der Harzprodukte. Pancsova 1872; Thenius, Die Harze und ihre Produkte. Wien 1879.

[4]) Beitr. z. Kenntn. des Harzöles. Dissert., Straßburg 1905.

Das „raffinierte Harzöl“ wurde zwar als „Waggonöl“ durch die russischen und amerikanischen Mineralöle verdrängt, verdrängte jedoch seinerseits das Leinöl bei der Bereitung des Brauerpechs, da es mit Kolophonium zusammengeschmolzen eine sehr geschmeidige Masse lieferte. Bald fand man dann auch Mittel, das rohe Harzöl so geruchlos zu machen, daß es als Anstrichfarbe, als Harzlack- oder Harzölfirniß und zur Bereitung der Buchdruckerschwärze verwendet werden konnte. Auch zur Herstellung feinsten Rußes wird rohes Harzöl verwendet.

Das ist in großen Zügen die Entwicklungsgeschichte der Harzölindustrie.

Doch ist zu erwähnen, daß überall dort wo Harz in großen Mengen billig zur Verfügung steht, die Herstellung von Harzgas durchaus lohnend ist: 1 Kilo amerikanisches Kolophonium z. B. liefert 900—950 Liter Harzgas. Dazu kommt, daß das Harzgas eine sehr hohe Leuchtkraft besitzt — sie übertrifft Steinkohlengas bedeutend — und von den Verunreinigungen (Kohlensäure und Essigsäure) durch Kalk leicht zu befreien ist. Es enthält weder Ammoniak, noch Schwefelwasserstoff.

Die Harzöldestillation, die früher nur über freiem Feuer durchgeführt wurde, wird jetzt wohl ausschließlich mittelst überhitztem Wasserdampf oder im Vakuum ausgeführt,[1]) bisweilen unter Kombination von Destillations- und Rektifikationsvorgang und mit Hinzufügung besonderer Ansaugevorrichtungen, entweder in kontinuierlichem oder diskontinuierlichem Betrieb, immer unter genauer Regulierung der Temperatur. Man erhitzt für gewöhnlich zunächst auf 150° dann auf 200°. Hierbei geht neben Essigsäure das Rohpinolin über. Dann steigert man die Temperatur ganz allmählich bis auf 350—360°. Hierbei geht das Harzöl über. Geht man nicht über 360°, so behält man in der Blase dünnflüssiges Pech, das abgelassen werden kann und ein wertvolles Nebenprodukt bildet, sonst verkohlt der Rückstand.

Die Ausbeuten betragen nach Krämer und Flammer aus 5000 Kilo Kolophonium:

Harzessenz (leichtes Harzöl)	150 K	= 3%
Harzöl blondes (gelbgefärbtes)	2500 „	= 50 „
„ blaues	850 „	= 17 „
„ grünes	750 „	= 15 „
	Summa	85%

[1]) Die Apparate sind abgebildet in Victor Schweizer, Die Destillation d. Harze in Hartlebens Chem. Techn. Bibliothek. Bd. 281 (1905).

Nach **Thenius** aus 100 Kilo:

Sauerwasser	5.7 K		
Rohes leichtes Harzöl	11.4 „	sp. gew.	0.890
Rohes schweres Harzöl blau	50.0 „	„ „	0.930
Sog. Tranöl	10.4 „	„ „	0.940
Pech	18.5 „		
Gase	4. „		

Nach **Schweizer** in Prozenten:

Rohes leichtes Harzöl (Harzessenz, Harzspiritus (sp. Gew. 0.891—0.895)	11.25—12.0
Rohes schweres blaues Harzöl (sp. Gew. 0.815—0.935)	49. —50.5
„ braunes Harzöl (Tranöl) (sp. Gew. 0.935—0.940)	10.25—10.65
Pech	18. —19.
Essigsaures Wasser	5.5 — 5.8

Die Anteile werden in den Fabriken getrennt aufgefangen.

W. **Schultze** berichtet, daß in der Fabrik von A. **Schultze** & Co. in Halle bei der trockenen Destillation von 10000 Kilo amerikanischem Kolophonium („Harzdestillation") aus eiserner Retorte erhalten wurden:

1)	2%	Sauerwasser (verd. Essigsäure)	
2)	5%	rohe Harzessenz	sp. Gew. 0.940
3)	10%	Leichtöl	„ „ 0.960
4)	60%	Rohöl	„ „ 0.980—0.990
5)	5%	Brandöl	„ „ 0.990—1.00
6)	2.5%	Kohle in der Retorte	
7)	17.5%	Gase (und Verunreinigungen)	

Gasentwicklung tritt während der ganzen Destillation auf. Sie ist am heftigsten beim Übergang von 2) bezw. 3) und im ersten Viertel von 4), während sie bei dem Reste von 4) abflaut und bei 5) bezw. während der Kohlebildung etwa halb so stark ist wie bei 2) und 3). Sämtliche Fraktionen werden von Sauerwasser begleitet.

Die 60 % Rohöl lieferten bei der Rektifikation („Öldestillation"):

4%	leichte Harzessenz	sp. Gew 0.880
20%	Leichtöl	„ „ 0.880—0.950
60%	Mittelöl	„ „ 0.950—0.980
13%	Brandöl	„ „ 0.980—1.00
0.5%	Kohle	

Die Gasentwicklung war sehr gering.

Das Mittelöl liefert, durch Natronlauge von den sauren Bestandteilen (12 %) befreit, das „raffinierte Harzöl".

Alle Rohdestillate fluoreszieren. Das leichte Harzöl fluoresziert leicht blau, die schweren Öle stark blau, stärker noch nach dem Stehen an der Luft („blaues Harzöl"), die schwersten grünlich-blau. Das Tranöl heißt auch „grünes Harzöl".

43*

Rénard gibt die Zusammensetzung des Harzöles folgendermaßen an:

Diterebentyl	80 %
Diterebentylen	10 „
Didecen	10 „

Doch sind diese Körper keine reinen Substanzen. Bisweilen, aber selten, unterscheidet man auch die Fraktionen mit den Namen:

Harznaphta, Retinaphta	Siedepunkt	180°
Retinyl, Harzöl	„	150°
Retinol, Harztran	„	240°
Retisteren, Harztalg	„	250—350°

Die Reinigung der Harzdestillationsprodukte der leichten und schweren Harzöle geschieht meist mit Schwefelsäure, Ätznatron, seltener mit Ätzkalk, Salzsäure und Bleisuperoxyd und Salpetersäure. Zweck der Operation ist die bei der Destillation gebildeten Teer-Phenole und die mit überdestillierten Harzsäuren zu entfernen und die Fluoreszenz zu beseitigen.

Das leichte Harzöl, die Harzessenz oder der Harzspiritus wird mit Natronlauge gemischt, mittelst Dampf destilliert. So erhält man das Pinolin oder Kampfin, eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit von starker Leuchtkraft.

Bei den schweren Harzölen kommen verschiedene Verfahren der Reinigung in Anwendung. Das Herrburgersche beruht auf die Verwendung von Salpetersäure. Dann wird mit Natronlauge gewaschen und rektifiziert. Beim Verfahren von Kraemer und Flammer wird das Harzöl in der Wärme mit Natronlauge und Luft behandelt. Kelbe kocht das Öl mit Natronlauge und setzt es, nachdem es mit Wasser gewaschen wurde, in flachen Behältern bei 60—80° der Luft aus. Hoffmann verwendet zuerst rauchende Schwefelsäure, dann Salzsäure und Mennige, endlich Aussetzen dem Sonnenlicht

Am praktischsten ist unzweifelhaft das Ätznatronverfahren, da bei ihm die Harzsäuren als Nebenprodukt gewonnen werden können, eventuell mit nachheriger Oxydation (HNO_3 oder Luft) und Bleichen an der Sonne.

Daß das Harzöl in der Tat Abietinsäure enthält — sie ist auch bei gewöhnlichem Druck mit den Harzöldämpfen flüchtig — haben Wolff und ich durch einen Versuch festgestellt.

Wir haben Harzöl mit Soda ausgeschüttelt und aus der Ausschüttelungsflüssigkeit eine Säure in schönen Kristallen erhalten, die bei 166—167° schmolz, in den üblichen Lösungsmitteln, auch in Petroläther löslich war und bei der Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$
C = 79.21	79.16 %
H = 10.09	9.73 %

Das Kalisalz $C_{19}H_{27}KO_2$ verlangt 11.96 % K, gefunden wurden 12.02 % K. Es war also Abietinsäure.

Ein seltener angewendetes Verfahren der Harzdestillation ist das Verfahren, bei dem das Harz direkt unter Zusatz von Natronlauge destilliert wird. Dabei wird zwar weniger, aber reineres Harzöl und als Nebenprodukt Harzseife gewonnen.

Das Blauöl wird dann auch noch bisweilen auf Codöl (Tranöl) verarbeitet. Man kocht es zunächst mit Wasser, dann mit konzentrierter Natronlauge, destilliert die butterweiche Masse, fügt zum Destillat gebrannten Gips, läßt stehen und rektifiziert. (Siedepunkt 230—240°.)

Man unterscheidet zwar häufig in der Literatur zwischen „Harzessenz" und „Harzöl" und bezeichnet die niedrig siedenden Teile mit dem ersten, die höher siedenden mit dem letzteren Namen. Aber über die Abgrenzung der beiden Begriffe herrscht keine Klarheit. Einige Forscher nennen Harzessenz den bis 300° siedenden Anteil, Harzöl den über 360° siedenden, andere setzen den Siedepunkt der Harzessenz bis auf 400° herauf und bezeichnen das ganz dickflüssige hochsiedende Produkt als Harzöl, noch andere wieder bezeichnen als Harzöl den zwischen 300 und 360° siedenden Anteil.

Die heutige Technik nennt[1]) Harzöl „Rohöl", gewöhnlich das zu 60 % erhaltene hochsiedende, unzersetztes Harz enthaltende Destillationsprodukt, „Harzessenz" und „Leichtöl", den zu 5 bezw. 10 % erhaltenen Vorlauf. Die „Öldestillation" des Rohöles liefert ein Produkt, das mit Alkalien behandelt, das „raffinierte Harzöl" darstellt. 90 % dieses Produktes sieden zwischen 300 und 350°. (W. Schultze.)

Wird dies raffinierte Harzöl fraktioniert, so erhält man:

Fraktion	1	Sdp. 160—200°	c.	2.6 %
„	2	„ 260—300°	c.	4.6 „
„	3	„ 300—330°	c.	49.4 „
„	4	„ 330—340°	c.	30.3 „
„	5	„ 340—350°	c.	10.0 „
Rückstand			c.	3.0 „

W. Schultze fand, daß raffiniertes Harzöl bei 12 mm ohne Zersetzung in gasförmige Produkte zu erleiden destilliert, wohl aber bei Destillation unter Normaldruck gasförmige Produkte liefert, und dies auch, wenn es zuvor 50 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde.

[1]) Angabe von A. Schultze & Co in Halle a. S. in W. Schultzes Dissertation 1905.

Fraktionierte Destillation führt zu keinem einheitlichen Körper, ebensowenig fraktioniertes Ausfrierenlassen.

Das raffinierte Harzöl besteht aus ca. 37 % gesättigten und ca. 63 % ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Auch diese beiden Anteile lassen sich nicht durch fraktionierte Destillation in Individuen zerlegen. W. Schultze erhielt bei wiederholter Fraktion schließlich einen Körper, der vielleicht mit Kraemers Kohlenwasserstoff (S. 296) und Easterfields Abietin (S. 697) identisch ist.

Gefunden	Berechnet
C = 88.33	88.5 %
H = 11.47	11.5 %

Sehr charakteristisch ist es für das Harzöl, daß es der Luft ausgesetzt beträchtliche Mengen Sauerstoff aufzunehmen vermag. Nach Bach kann 1 g Harzöl 181 ccm Sauerstoff absorbieren.

Die Chemie des Harzöles ist im Kapitel: „Versuche zur Aufklärung der Konstitution der Coniferenharzsäuren speziell der Abietinsäure und Pimarsäure“ besprochen. Dort sind die sehr zahlreichen Arbeiten zitiert und analysiert.

Eine besondere Form der Harzdestillation ist das Schmelzen des Bernsteins und der schwerlöslichen Kopale. Es geschieht um sie löslicher zu machen. Die Harze werden durch das Erhitzen verändert.

Kopal wird entweder auf 360° (Violette) oder 128° (Friedberg), am besten mit überhitztem Dampf (Lehmann) erhitzt.[1]) Dabei destilliert das rohe Kopalöl in beschränkter Menge und eine kolophoniumartige Masse bleibt zurück.

Ebenso wird auch der Bernstein „geröstet“. Dabei geht Bernsteinsäure und Bernsteinöl über und Bernsteinkolophonium bleibt in der Retorte.

Man sorgt dafür, daß möglichst wenig Öle entstehen, erhitzt also sehr vorsichtig, denn das „Kolophonium“ ist Hauptprodukt. Es ist dies also umgekehrt wie bei der Harzdestillation, bei der das Harzöl Hauptprodukt ist.

2. Coniferenteere.

Die Coniferenteere oder Peche im einzelnen zu behandeln geht über den Rahmen dieses Buches hinaus. Sie werden durch trockene Destillation teils des harzreichen Holzes der Coniferen, vorwiegend wohl der Fichte (z. B. in Finland und Archangelsk), teils der Harz-

[1]) Die Apparate bei Schweizer abgebildet.

rückstände in den Kesseln und Destillierblasen, der Harzfilter (Drahtfilter oder Strohgeflechte), der Harzabfälle der Harzfabriken (z. B. im Dep. des Landes)[1]) dargestellt. In einigen (z. B. in Fichtenteeren [sosnowaja smota] aus Archangelsk) fand ich Kristalle, die wohl Pimarsäure oder Abietinsäure waren.

Von der Trockendestillation des Holzes im nördlichen Finland berichtet Eichinger,[2]) daß besonders die Stammenden und das Holz der Fichte benutzt werden.

Über die Zusammensetzung russischer Nadelholzteere haben Nencki und Sieber[3]), über die der norwegischen hat Knut Ström[4]) Mitteilungen gemacht. Nencki fand im Nadelholzteer Pimarsäure. Ström fand im norwegischen Nadelholzteer: 4,75 % flüchtige Säuren (auf Essigsäure bezogen), 10.94 % Phenole, 60.80 % Kohlenwasserstoffe. Die Säuren waren: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Normalbuttersäure, Valeriansäure, Methyl-propylessigsäure, Normal-Capronsäure, Oenanthsäure, Normal-Caprylsäure (und wahrscheinlich: Pelargonsäure, Caprinsäure, i-Pimarsäure), ferner: Kresol, Guajacol, Kreosol, Äthylguajacol, Propylguajacol, $C_{11}H_{16}O_2$, $C_{12}H_{14}O_2$. Von den Kohlenwasserstoffen waren ca. 14 % fest und 86 % flüssig, unter ihnen befand sich Reten.

Mitteilungen über Zusammensetzung norwegischer Holzteere finden sich bei J. A. Mjoen,[5]) der 2 Teere untersuchte, nämlich: Norwegischen Retortenteer aus Sägespähnen von Nadelhölzern und Meilerteer aus Gudbransdalen. Er fand neben Guajacol, Kreosol und anderen Phenolen in dem einen Teer 4—5 % Reten. Auf die Details sei verwiesen.

Übersicht über die Coniferenharzsäuren.

Da nunmehr von uns eine größere Zahl von Harzsäuren aus den Coniferenharzprodukten isoliert wurde, mag einmal an dieser Stelle das gewonnene Material übersichtlich geordnet werden, um zu sehen, ob sich nicht gewisse Gesetzmäßigkeiten auffinden lassen.

---

[1]) Vgl. Rabaté, l'industrie des résines.

[2]) Meddeland. från finska kemist samfundet Helsingfors 1893.

[3]) Über die chem. Zusammensetz. d. russischen Nadelholzteers. Arch. exp. Path. u. Pharm. 33. S. 1. Arch sc. biolog. de l'inst. de med. exper. Petersb. II p. 359.

[4]) Über die chem. Zusammensetz. d. norweg. Nadelholzteers. Arch. d. Pharm. 1899 S. 525.

[5]) Über d. chem. Zusammensetzung des Norwegischen Holzteers. Krist. Vid. Selsk. Skrifter I. M.-N. Kl. 1901. No. 3.

Name der Säure	Schmelzpunkt Grad	Gefunden in Proz. C	Gefunden in Proz. H	Vorläufig berechnete Formel (unverbindlich)	Direkte Säurezahl	Verseifungszahl heiß	Provenienz
Mittelst Ammonkarbonatlösung isolierte Harzsäuren.							
*Picipimarinsäure	130—135	73.50	10.25	$C_{12}H_{20}O_2$	286.60	288.00	Juraterpentin
*Mancopalinsäure	175	68.44	8.37	$C_8H_{12}O_2$	397.60	397.60	Manilakopal
*Mancopalensäure	100—105	67.80	9.71	$C_8H_{14}O_2$	392.00	392.00	Manilakopal
Palabieninsäure	110	75.30	9.34	$C_{13}H_{20}O_2$	187.99	235.50	Pinus palustris-Harz
*Kaurinsäure	192	71.95	9.25	$C_{10}H_{16}O_2$	330.40	334.60	Kaurikopal
*Canadinsäure	135—136	77.33	11.95	$C_{19}H_{34}O_2$	191.82	191.80	Kanadabalsam
*Piceapimarinsäure	130—132	75.13	9.38	$C_{13}H_{20}O_2$	261.91	262.13	Juraterpentin
*Pimarinsäure	118—119	75.77	10.02	$C_{14}H_{22}O_2$	251.94	255.27	Bordeauxterpentin
Abieninsäure	114—115	74.94	9.25	$C_{13}H_{20}O_2$	176.40	257.60	Straßburger Terpentin
Laricopininsäure	75—80	76.36	9.09	$C_{14}H_{20}O_2$	176.97	242.90	Österreich. Terpentin
α-Abietinsäure	155	78.86	9.62	$C_{19}H_{28}O_2$	176.40	245.80	Amerikan. Kolophon.
β-Abietinsäure	158	78.95	9.54	$C_{19}H_{28}O_2$	173.60	189.00	Amerikan. Kolophon.
Beljiabieninsäure	113—115	75.00	9.32	$C_{13}H_{20}O_2$	182.28	255.00	Russ. weißes Pech
Halepopininsäure	70—72	75.69	9.46	$C_{14}H_{22}O_2$	—	—	Pinus halepensis-Harz
Japopininsäure	155	76.02	10.14	$C_{14}H_{22}O_2$ ($C_{15}H_{24}O_2$)	210.00	275.00	Pinus Thunbergi-Harz
Mittelst Sodalösung isolierte Säuren.							
*α-Mancopalolsäure	85—90	70.35	10.63	$C_{10}H_{18}O_2$	325.50	330.40	Manilakopal
*β-Mancopalolsäure	83—88	70.39	10.46	$C_{10}H_{18}O_2$	322.50	330.00	Manilakopal
α-Palabietinolsäure	90—95	77.42	9.59	$C_{16}H_{24}O_2$	193.76	311.92	Pinus palustris-Harz
β-Palabietinolsäure	90—95	77.22	9.53	$C_{16}H_{24}O_2$	190.40	299.04	Pinus palustris-Harz
*α-Kaurolsäure	81—83	73.41	10.14	$C_{12}H_{20}O_2$	279.30	282.00	Kaurikopal
*β-Kaurolsäure	85—87	73.27	10.11	$C_{12}H_{20}O_2$	278.10	283.40	Kaurikopal
*Silveolsäure	138	76.17	9.28	$C_{14}H_{20}O_2$	223.60	227.70	Pinus silvestris-Harz
Canadolsäure	143—145	79.22	9.74	$C_{19}H_{28}O_2$	191.85	328.38	Kanadabalsam
Laricinolsäure	147—148	79.35	9.74	$C_{20}H_{30}O_2$	190.40	395.92	Lärchenterpentin
Abietolsäure	145—153	79.88	9.57	$C_{20}H_{28}O_2$	189.00	350.00	Straßburger Terpentin
Laricopinonsäure	97	72.28	8.43	$C_{20}H_{28}O_4$	181.07	257.20	Lärchenterpentin
*γ-Abietinsäure	153—154	79.05	9.77	$C_{19}H_{28}O_2$	182.00	183.40	Amerikan. Kolophon.
*Pimarsäure	144—146	79.43	9.95	$C_{20}H_{30}O_2$	185.66	185.97	Bordeauxterpentin
*Piceapimarsäure	144—145	79.46	9.95	$C_{20}H_{30}O_2$	192.02	191.01	Juraterpentin
Palabietinsäure	153—154	79.10	9.89	$C_{19}H_{28}O_2$[1]	182.00	320.88	Pinus palustris-Harz
α-Abietinolsäure	95—96	77.34	9.55	$C_{16}H_{24}O_2$	218.40	285.60	Straßburger Terpentin
β-Abietinolsäure	93—94	77.15	9.44	$C_{16}H_{24}O_2$	217.00	266.00	Straßburger Terpentin
α-Larinolsäure	80—81	78.90	9.72	$C_{18}H_{26}O_2$	198.80	316.40	Lärchenterpentin
β-Larinolsäure	85—86	78.67	9.68	$C_{18}H_{26}O_2$	196.00	302.40	Lärchenterpentin
*α-Canadinolsäure	95	78.55	10.59	$C_{19}H_{30}O_2$	199.89	200.70	Kanadabalsam
*β-Canadinolsäure	95	78.64	10.59	$C_{19}H_{30}O_2$	197.79	198.88	Kanadabalsam
*α-Piceapimarolsäure	95	79.79	11.65	$C_{25}H_{44}O_2$	165.62	165.53	Piceaharz
*β-Piceapimarolsäure	94	79.55	11.69	$C_{25}H_{44}O_2$	165.08	165.31	Piceaharz
*α-Pimarolsäure	90—91	78.73	9.65	$C_{18}H_{26}O_2$	195.91	195.32	Bordeauxterpentin
*β-Pimarolsäure	89—96	78.81	9.57	$C_{18}H_{26}O_2$	196.44	198.85	Bordeauxterpentin
*α-Silvinolsäure	unter 100	75.82	10.97	$C_{15}H_{26}O_2$	229.60	233.00	Pinus silvestris-Harz
*β-Silvinolsäure	unter 100	75.01	10.90	$C_{14}H_{24}O_2$	243.60	250.60	Pinus silvestris-Harz
*α-Picipimarolsäure	95—96	78.23	10.38	$C_{18}H_{28}O_2$	200.00	200.00	Piceaharz
*β-Picipimarolsäure	93—94	78.56	10.30	$C_{18}H_{28}O_2$	205.50	207.00	Piceaharz
Beljiabietinsäure	153—154	79.26	9.83	($C_{19}H_{28}O_2$[1])	182.00	333.20	Russ. weißes Pech
α-Beljiabietinolsäure	95—96	77.69	9.83	$C_{16}H_{24}O_2$	210.00	274.40	Russ. weißes Pech
β-Beljiabietinolsäure	95—96	77.67	9.85	$C_{16}H_{24}O_2$	210.00	257.00	Russ. weißes Pech
Halepopinitolsäure	78—80	76.16	9.88	$C_{15}H_{24}O_2$	—	—	Pinus halepensis-Harz
Halepopinolsäure	148	77.43	9.84	$C_{16}H_{24}O_2$	—	—	Pinus halepensis-Harz
Japopinitolsäure	80	76.27	9.12	$C_{14}H_{20}O_2$	224.00	291.20	Pinus Thunbergi-Harz
Japopinolsäure	153	77.73	10.13	$C_{17}H_{26}O_2$	168.00	190.40	Pinus Thunbergi-Harz

Die mit einem Stern versehenen Säuren zeigen keine „Verseifungszahlen".

[1]) Tschirch und Koritschoner adoptierten die Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, finden sich sowohl unter den mit Ammonkarbonat, wie unter den mit Natriumkarbonat ausgeschüttelten Säuren solche, welche sog. „Verseifungszahlen" geben und solche, welche sie nicht geben.

Der Typus der Säuren mit Verseifungszahlen ist die α-Abietinsäure und mag daher diese Gruppe die Abietinsäuregruppe genannt werden. Zu ihr gehören:

α-Abietinsäure	Palabietinsäure
β-Abietinsäure	α-Palabietinolsäure
Abieninsäure	β-Palabietinolsäure
Beljiabieninsäure	Abietolsäure
Palabieninsäure	α-Abietinolsäure
Laricopininsäure	β-Abietinolsäure
Halepopininsäure	Canadolsäure
Japopininsäure	Laricinolsäure
	Laricopinonsäure
	α-Larinolsäure
	β-Larinolsäure
	Halepopinitolsäure
	Halepopinolsäure
	Japopinitolsäure
	Japopinolsäure .

Diese Säuren entstammen in erster Linie amerikanischen Coniferenprodukten, dem amerikanischen Kolophonium und dem Harze von Pinus palustris, sowie der kanadischen Tanne (Abies canadensis) ferner der sibirischen Tanne (Abies sibirica), und der Edeltanne (Abies pectinata), sowie der Lärche und der Schwarzföhre. Sie kristallisieren meist in Blättchen und Tafeln.

Nach ihrem Kohlenstoffgehalt geordnet gruppieren sie sich folgendermaßen:

Abieninsäure . .	$C_{13}H_{20}O_2$	Japopinitolsäure . .	$C_{14}H_{20}O_2$
Beljiabieninsäure .	$C_{13}H_{20}O_2$	Halepopinitolsäure .	$C_{15}H_{24}O_2$
Palabieninsäure .	$C_{13}H_{20}O_2$	α-Abietinolsäure . .	$C_{16}H_{24}O_2$
Halepopininsäure .	$C_{14}H_{22}O_2$	β-Abietinolsäure . .	$C_{16}H_{24}O_2$
Japopininsäure . .	$C_{15}H_{24}O_2$	α-Beljiabietinolsäure	$C_{16}H_{24}O_2$
α-Abietinsäure .	$C_{19}H_{28}O_2$	β-Beljiabietinolsäure	$C_{16}H_{24}O_2$
β-Abietinsäure . .	$C_{19}H_{28}O_2$	α-Palabietinolsäure .	$C_{16}H_{24}O_2$
Laricopininsäure .	$C_{21}H_{30}O_3$	β-Palabietinolsäure .	$C_{16}H_{24}O_2$
		Halepopinolsäure . .	$C_{16}H_{24}O_2$
		Japopinolsäure . . .	$C_{17}H_{26}O_2$

α-Larinolsäure . .	$C_{18}H_{26}O_2$
β-Larinolsäure . .	$C_{18}H_{26}O_2$
Beljiabietinsäure . .	$C_{19}H_{28}O_2$
Palabietinsäure . .	$C_{19}H_{28}O_2$
Canadolsäure . . .	$C_{19}H_{28}O_2$
Laricinolsäure . . .	$C_{20}H_{30}O_2$
oder	$C_{19}H_{28}O_2$
Abietolsäure . . .	$C_{20}H_{28}O_2$
Laricopinonsäure .	$C_{20}H_{28}O_4$.

In dieser Gruppe finden sich also vielfach Isomerien und Homologien. Die Säuren sind offenbar nahe mit einander verwandt. Zum Teil wohl sogar identisch.

Der Typus der Säuren ohne Verseifungszahlen ist die Pimarsäure und mag daher diese Gruppe die Pimarsäuregruppe genannt werden. Zu ihr gehören:

Pimarinsäure	Pimarsäure
Picipimarinsäure	Piceapimarsäure
Piceapimarinsäure	α-Pimarolsäure
Kaurinsäure	β-Pimarolsäure
Canadinsäure	α-Picipimarolsäure
Mancopalinsäure	β-Picipimarolsäure
Mancopalensäure	α-Piceapimarolsäure
	β-Piceapimarolsäure
	Silveolsäure
	α-Silvinolsäure
	β-Silvinolsäure
	α-Canadinolsäure
	β-Canadinolsäure
	γ-Abietinsäure
	α-Kaurolsäure
	β-Kaurolsäure
	α-Mancopalolsäure
	β-Mancopalolsäure.

Diese Säuren entstammen der Gattung Picea und Dammara, ferner dem Harze von Pinus silvestris und Pinus maritima.

Sie kristallisieren meist in derben Drusen oder sind amorph. Nach ihrem Kohlenstoffgehalt gruppieren sie sich folgendermaßen:

Mancopalinsäure . .	$C_8H_{12}O_2$*	α-Mancopalolsäure . .	$C_{10}H_{18}O_2$
Mancopalensäure . .	$C_8H_{14}O_2$	β-Mancopalolsäure . .	$C_{10}H_{18}O_2$

Kaurinsäure	$C_{10}H_{16}O_2$*
Picipimarinsäure . .	$C_{12}H_{20}O_2$*
*Piceapimarinsäure . .	$C_{13}H_{20}O_2$
*Pimarinsäure	$C_{14}H_{22}O_2$
Canadinsäure	$C_{19}H_{34}O_2$*

Die mit einem * versehenen Säuren sind die Glieder zweier homologer Reihen.

α-Kaurolsäure	$C_{12}H_{20}O_2$
β-Kaurolsäure	$C_{12}H_{20}O_2$
Silveolsäure	$C_{14}H_{20}O_2$
β-Silvinolsäure . . .	$C_{14}H_{24}O_2$
α-Silvinolsäure . . .	$C_{15}H_{26}O_2$
α-Pimarolsäure . . .	$C_{18}H_{26}O_2$
β-Pimarolsäure . . .	$C_{18}H_{26}O_2$
α-Picipimarolsäure . .	$C_{18}H_{28}O_2$
β-Picipimarolsäure . .	$C_{18}H_{28}O_2$
γ-Abietinsäure . . .	$C_{19}H_{28}O_2$
α-Canadinolsäure . .	$C_{19}H_{30}O_2$
β-Canadinolsäure . .	$C_{19}H_{30}O_2$
Pimarsäure	$C_{20}H_{30}O_2$
Piceapimarsäure . . .	$C_{20}H_{30}O_2$
α-Piceapimarolsäure .	$C_{25}H_{44}O_2$
β-Piceapimarolsäure .	$C_{25}H_{44}O_2$

Auch die Säuren dieser Gruppe sind offenbar nahe mit einander verwandt, z. T. wohl auch identisch, wie die vielfach zu beobachtenden Isomerien und Homologien zeigen.

Bemerkenswert ist es, daß fast alle, jedenfalls die bei weitem überwiegende Zahl aller Coniferen-Harzsäuren zwei Atome Sauerstoff im Molekül besitzen, also entweder ein Carboxyl oder zwei Hydroxyle enthalten dürften, bei der Salzbildung binden sie ein Atom Metall, es sind also einbasische Säuren. Ich halte es für wahrscheinlich, daß sie eine Carboxylgruppe enthalten.

Verhältnismäßig selten kommt es vor, daß ein Harzkörper sowohl Säuren mit Verseifungszahlen wie solche ohne Verseifungszahlen enthält — Beispiele hierfür sind das amerikanische Kolophonium und der Kanadabalsam — für gewöhnlich gehören die Harzsäuren eines Harzes entweder alle zur Abietinsäuregruppe oder alle zur Pimarsäuregruppe. Eine gewisse Gesetzmäßigkeit in den Beziehungen dieser Harzsäuregruppen zu den Pflanzengattungen tritt deutlich hervor. Man wird z. B. bei einem Terpentin, der Verseifungszahlen gibt, immer zunächst an die Gattung Abies oder an amerikanische Coniferen denken können, niemals an Picea oder südasiatische Coniferen.

Was nun diese „Verseifungszahl" betrifft, so habe ich schon an anderer Stelle darauf hingewiesen, daß es sich hier nicht um Verseifung von Estern oder Äthern handeln kann, sondern offenbar um die Bindung weiterer Atome Alkali, die erst in der Siedehitze erfolgt. Wie dieser Vorgang aber im einzelnen zu deuten ist, vermag ich z. Z. noch nicht zu sagen.

In vorstehenden Tabellen ist für die Pimarsäure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ und für die Abietinsäure die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ beibehalten worden. Aber ich bin auch heute noch nicht in der Lage zu sagen, ob dies wirklich richtig ist. Die Zahlen, sowohl der Elementaranalysen als auch der Molekulargewichtsbestimmungen, geben — obwohl hunderte von Betimmungen gemacht wurden — keine ganz klare Antwort (vgl. auch S. 519 und 668).

	$C_{19}H_{28}O_2$	$C_{20}H_{30}O_2$
verlangt	C = 79.16	79.47 %
	H = 9.72	9.93 %

Diese Zahlen liegen so nahe bei einander und so ganz innerhalb der Fehlerquellen der Analysen, daß ich mir kein definitives Urteil erlauben möchte. Immerhin betrachte ich es als möglich, daß Abietinsäure (und ihre Isomeren die Palabietinsäure und die Beljiabietinsäure) nicht homolog, sondern isomer mit der Pimarsäure sind.[1])

Vesterberg ist — einer brieflichen Mitteilung zufolge — zu der Ansicht gekommen, daß Abietinsäure und Pimarsäure isomer sind und beide die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ besitzen.

Zur Konstitution der Coniferenharzsäuren, speziell der Abietinsäure und Pimarsäure.

Obschon die Frage der prozentualen Zusammensetzung, d. h. der empirischen Formel der Coniferenharzsäuren (mit Ausnahme vielleicht der Pimarsäure) bisher noch nicht definitiv entschieden war, haben sich doch schon lange die Forscher daran gemacht, für obengenannte Harzsäuren eine Konstitutionsformel zu finden. Die einen begnügten sich damit, auf dem Papier eine Formel, die ihnen zu ihren Hypothesen paßte, zu konstruieren, andere gingen analytisch vor.

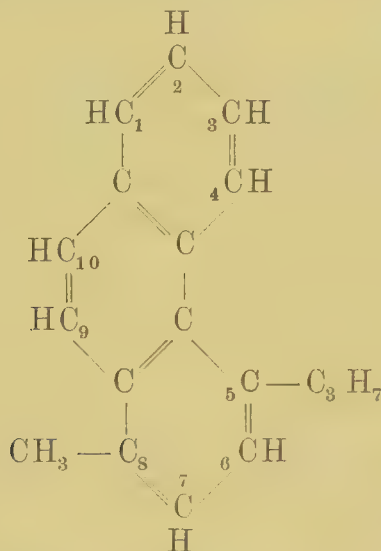
Die letzteren lassen sich wieder in zwei Gruppen trennen. Zu der ersten Gruppe kann man diejenigen rechnen, die die Harze, speziell das Kolophonium und seine Derivate, nur dem Einflusse von Reagentien (Säuren und Alkalien) unterwarfen; zu der zweiten Gruppe diejenigen, die durch trockene Destillation, mit oder ohne Zugabe, bei gewöhnlichem oder vermindertem Drucke zu ihrem Ziele zu gelangen suchten.

---

[1]) Vgl. auch das Kapitel Kolophonium und die Einleitung zum Kapitel Coniferenharze.

Wir werden uns im folgenden hauptsächlich mit dieser letzteren Kategorie zu beschäftigen haben, die beiden anderen jedoch, soweit nötig, auch herbeiziehen.

Ich habe im Jahre 1900 einen Vorschlag für eine Konstitutionsformel der Abietinsäure publiziert[1]) und dieselbe vom Reten $C_{18}H_{18}$, dem 8-Methyl-5-Methoäthylphenanthren[2]):



resp. einem Octohydroreten abgeleitet.

An der Hand einer möglichst vollständigen Zusammenstellung der bis jetzt beim Kolophonium und dessen Derivaten aufgefundenen Produkte der pyrogenen Zersetzung habe ich dann mit Studer[3]) die Frage untersucht, ob sich die bisher beobachteten Reaktionen und Reaktionsprodukte mit meiner Formel in Einklang befinden oder nicht.

Meine Hypothese lautete folgendermaßen:

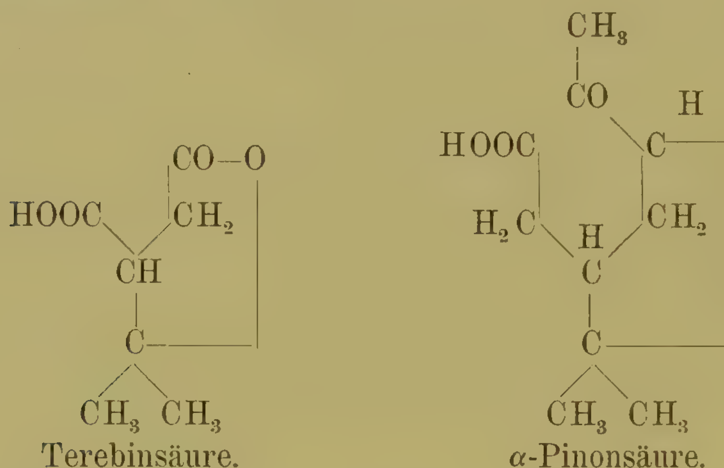
Destilliert man Abietinsäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom, so erhält man unter anderem Naphtalin und Methylnaphtalin. Desgleichen erhält man Naphtalin, wenn man statt Abietinsäure Kolophonium destilliert. Destilliert man hingegen Kolophonium mit gelöschtem Kalk, so resultieren nicht Naphtalin, sondern Terpene. Erhitzt man Pimarsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, so entstehen ebenfalls Terpene. Oxydiert man Abietinsäure oder Pimarsäure, so erhält man Terebinsäure (Dimethylparakonsäure), die auch

1) Internat. pharm. Kongreß in Paris 1900. Pharm. Post 1900, No. 43. Journ. de pharm. et de chimie. Nov. 1900.

2) Wahlforss, Zeitschr. f. Chem. 1869, 73. Ekstrand, Lieb. Ann. 185, 75. Bamberger u. Hooker, ebenda 229, S. 102.

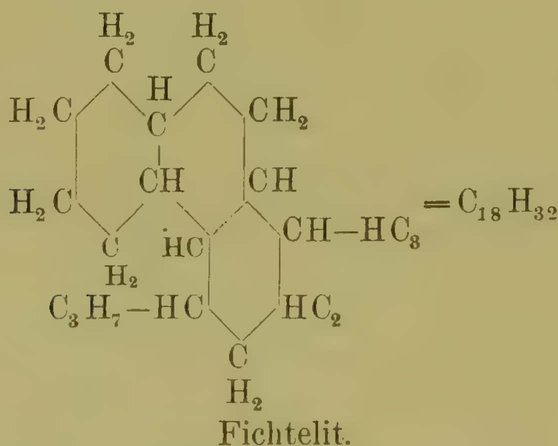
3) Tschirch und Studer, Zur Konstitution der Abietinsäure, Arch. d. Ph. 1903, S. 523.

aus Pinen über Pinon hin zu erhalten ist. Nimmt man die Oxydation der Abietinsäure mit Permanganat in alkalischer Lösung vor, so erhält man die Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, die α-Pinonsäure, wohl dieselbe Säure, die man auch bei der Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat erhält.



Terebinsäure. α-Pinonsäure.

Diese Resultate lassen es nun sehr gut denkbar erscheinen, daß die Konstitutionsformel der Kolophoniumharzsäuren sich sowohl aus einem Naphtalinkern wie aus einem Terpenkern aufbaut, d. h. einen Dreierring darstellt, wie zum Beispiel der Fichtelit, ein seit längerer Zeit bekannter Kohlenwasserstoff, der neben Reten auf den fossilen Stämmen von Pinus uliginosa gefunden wurde,[1]) und der folgendermaßen formuliert wird:

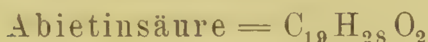


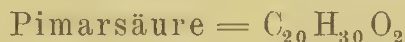
Fichtelit.

Die Pimar- und Abietinsäure wären also Derivate dieses Kohlenwasserstoffes, resp. eines verwandten hydrierten Retens, des Oktohydroretens, durch welche Annahme der Umstand leicht erklärt werden

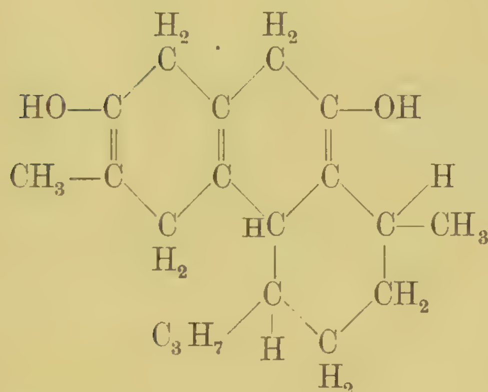
[1]) Hell, Ber. d. chem. Ges. 22, 499; Bromeis, Lieb. Ann. 37, 304; Bamberger, Ber. 22, 635 und 3362; Clark, Lieb. Ann. 103, 237.

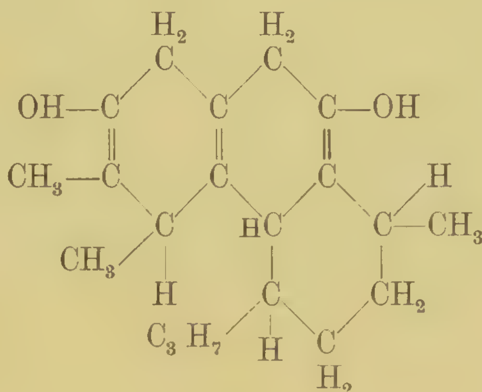
könnte, daß man bei der Einwirkung von Wärme entweder Naphtalin oder Terpene erhält, höchst selten beide Körper zusammen. Ich proponierte also die Formeln:



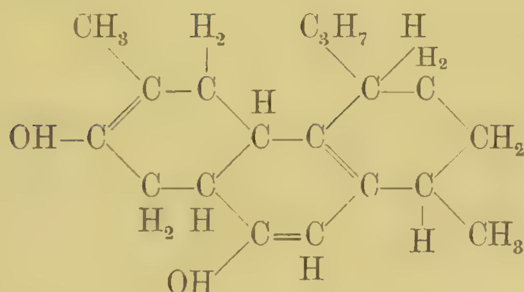


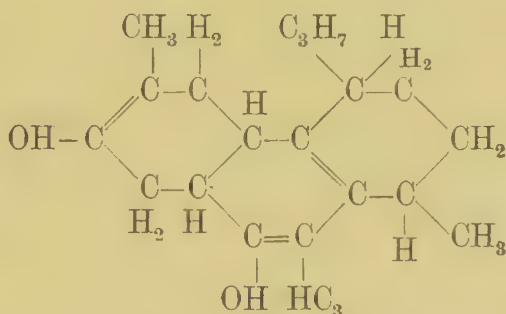
I.



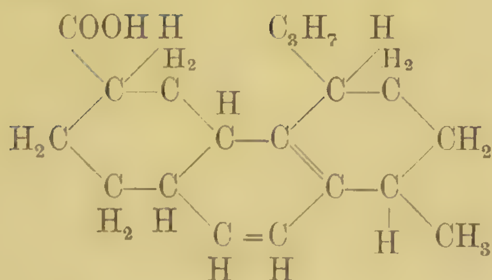


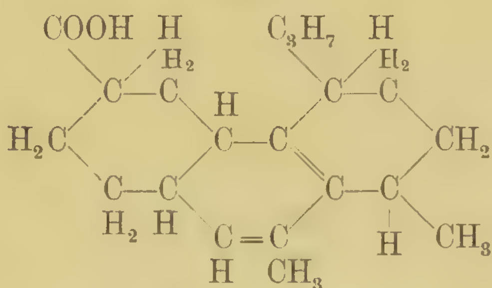
oder: II.





oder: III.





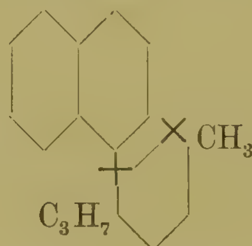
(Stellung der OH- bezw. COOH- und CH_3-Gruppen unbekannt.)

Die Formeln I und II gründen sich auf die Annahme, daß OH-Gruppen, die Formel III, daß COOH-Gruppen vorhanden sind. Ich

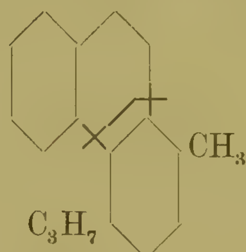
[1]) Ich trete im folgenden nicht auf eine Diskussion der Terpenformel ein, die außerhalb des Rahmens meiner Untersuchung liegt, sondern wähle hier aus praktischen Gründen den einfachsten Ausdruck für das Terpen, obwohl es sehr wahrscheinlich ist, daß derselbe in dieser Form nicht richtig ist.

lasse zunächst die Frage offen, ob OH-Gruppen oder COOH-Gruppen vorliegen. Endemann[1]) hält die Abietinsäure für eine Monokarbonsäure. Dies scheint auch mir wahrscheinlich.

Bei der Entstehung von Naphtalin und dessen Homologen würde eine Sprengung der Ringe im Sinne des Striches zu denken sein:



und bei der Bildung von Terpenen eine Sprengung in diesem Sinne:



Bekanntlich wird amerikanisches Kolophonium im größten Stile der trockenen Destillation unterworfen. Man erhält dabei einen leicht siedenden Anteil von hell rötlich-brauner Farbe, die „Harzessenz“ oder der „Harzspiritus“, und einen schwerer siedenden Anteil von tiefbrauner Farbe und der Konsistenz eines dicken Sirups, das „Harzöl“.[2]) Beide sind vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen.[3]) (Vgl. auch oben S. 673 ff.)

Schon Unverdorben hat Kolophonium durch trockene Destillation zersetzt, die Produkte aber nicht weiter bearbeitet. Er gibt an Essigsäure, ätherisches Öl und Harz dabei erhalten zu haben.

Daß er Essigsäure findet, kann, da es sich um trockene Destillation eines organischen Körpers handelt, nicht wundernehmen.

Pelletier[4]) untersuchte 1837 ein Öl, das als Nebenprodukt bei der Darstellung von Leuchtgas aus Kolophonium entstanden war.

Das Harz lief geschmolzen in rotglühende Retorten und verwandelte sich hierbei in Gas, Kohle und ein dickes Öl. Letzteres

---

[1]) Amer. chem. Journ. 33 (1905), p. 523.

[2]) Wir verdanken Proben der Harzessenz Herrn Dr. Roßbach und Proben des Harzöles den Gebr. Wolzendorff.

[3]) Vgl. die Zusammenstellung in Fehlings Handwörterbuch Bd. II, S. 775.

[4]) Lieb. Ann. 23, S. 150.

fand sich im Gaswaschkessel. Es bildete 30% des Harzes. Er zerlegte es durch Destillation in einen zwischen 130 und 160° siedenden Anteil, die „vive essence", in eine zwischen 280 und 350° siedende Fraktion, die „huile fixe" und eine über 350° destillierende Substanz, die „matière grasse".

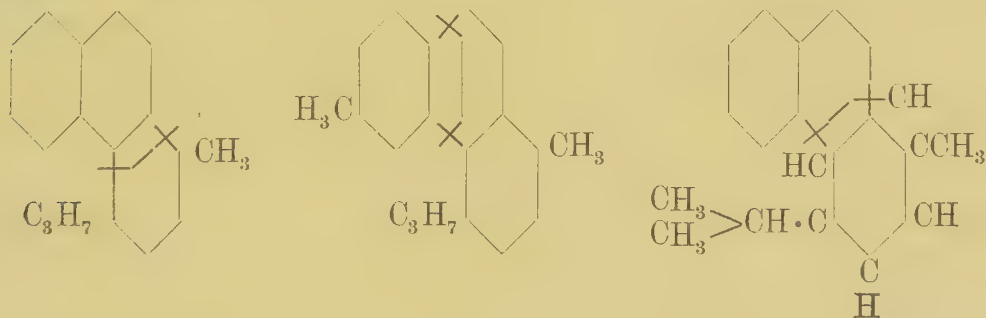
Pelletier und Walter[1]) isolierten aus den niedrig siedenden Anteilen (vive essence) Toluol und einen anderen, Retinyl genannten bei 150° siedenden Kohlenwasserstoff (C_9H_{12}, vielleicht Cumol). Im huile fixe, die bei 280° destilliert, fanden sie einen Kohlenwasserstoff „Retinol" ($C_{32}H_{32}$), bei 236° siedend, ferner Retinaphta (?), Retinyl, Kreosot und in der matière grasse einen weißen kristallinischen Körper, den sie als Metanaphtalin bezeichneten (Siedepunkt 325°, Schmelzpunkt 67°).

	Gefunden	
C = 93.88	93.88	93.71 %[2])
H = 6.75	6.99	6.45 %

und Naphtalin.

Dumas[3]) bestreitet, daß ersterer Körper mit Naphtalin isomer sei, er habe im Gegenteil die Zusammensetzung $C_{28}H_{24}$. Er nennt ihn Resisteren.

Daß die gefundenen Resultate zu der obigen Formel passen, ist leicht nachzuweisen.



Naphthalin: $C_{10}H_8$. Toluol: $C_6H_5 \cdot CH_3$. Cumol: $C_6H_4<^{C_3H_7}_{CH_3}$.

Fremy[4]) destillierte Kolophonium zunächst ohne Zugabe und erhält ein bei 250° siedendes Öl ($C_{20}H_{30}O_2$), von dem er angibt, daß es noch unzersetztes Harz einschlösse. Er destillierte dies Öl und analysierte es. Er fand: C = 84.6, H = 10.7%. Sodann destillierte er

[1]) Lieb. Ann. 28 (1838), S. 296; Ann. de chim. et phys. 67, S. 269.

[2]) Fritzsche und Ekstrand vermuten, daß dies Metanaphtalin hauptsächlich aus Reten bestand.

[3]) Compt. rendus 1838, 1, S. 460.

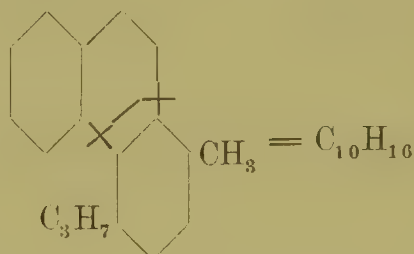
[4]) Ann. de chim. 59, 1835, S. 5; Liebigs Ann. 15, 1835, S. 277.

Kolophonium mit Kalk, wobei ein ätherartig riechendes Öl übergeht. Dieses fraktioniert er und findet einen leicht flüchtigen Bestandteil, der bei 78° siedet ($C_{10}H_{18}O$), den er „Resinon" benennt und einen schwer flüchtigen, bei 148° siedend ($C_{30}H_{48}O$), den er „Resinéon" tauft.

Da weitere Angaben über diese Körper fehlen, können sie nicht zum Vergleiche herangezogen werden.

Schiel[1]) erhielt bei der trockenen Destillation des Kolophoniums aus der Harzessenz Kolophonin, eine leichtbewegliche, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit ($C_{11}H_{18}O_2$), die bei 90—100° siedet, daneben bei 190—195° ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und als höchst siedenden Körper einen fluoreszierenden und einen nicht fluoreszierenden Anteil.

Hier tritt also ein Terpen auf, aber kein Naphtalin, also Sprengung des Naphtalinkerns:



Schiel analysierte ein raffiniertes, nicht fluoreszierendes Öl, das 24 Stunden über kaustischem Kalk bei Wasserbadtemperatur gestanden hatte. Er fand: C = 84.70, H = 9.69 = $C_{20}H_{28}O_2$. Für nicht raffiniertes, fluoreszierendes Harzöl fand er: C = 86.28, H = 9.25 = $C_{30}H_{40}O_2$ bezw. $C_{15}H_{20}O$.

Nach Remont[2]) gehören die Harzöle der Benzol- oder Terpenreihe an.

Ähnliche Resultate wie Schiel erhielt Anderson bei der Kolophondestillation.[3])

Er findet vorerst in den bei 70—80° übergehenden Teilen Essigsäure neben Heptylen C_7H_{14}. Sodann zwischen 125 und 150° einen Körper, der in seinem Verhalten dem von Schiel (s. o.) gefundenen Kolophonin entspricht. Er benennt ihn auch demgemäß, doch scheint seine Zusammensetzung eine andere zu sein: $C_7H_{14}O_2$. Bei 157° geht eine ölige Flüssigkeit über ($C_{20}H_{34}O$). Er nennt sie Tereben. Es ist dies ein Terpen, resp. Diterpen [$(2 \times C_{10}H_{16}) + H_2O$].

---

[1]) Liebigs Ann. 115 (1860), S. 96.

[2]) Bull. soc. chim. 33, 401 und 525.

[3]) Chem. News 20, S. 76.

Betreffs der Essigsäure und des Heptylen bleibt zu bemerken, daß Kohlenwasserstoffe (aliphatische) in jeder Form von der oben aufgestellten Abietin- oder Pimarsäureformel abgeleitet werden können, solange wenigstens ihr C-Gehalt 19 resp. 20 Atome nicht übersteigt.

Curie[1]) destillierte Kolophonium allein und mit Schwefel. Im ersteren Falle gibt er an, in den über 360° siedenden Anteilen unzersetztes Kolophon, Säuren und Phenole gefunden zu haben, eine wenig exakte Angabe. In den höchst siedenden Anteilen entdeckte er festes Metanaphtalin (Resisteren). Im anderen Falle beschreibt er einen Körper, der bei 400° überdestilliert, und den er Colophthalin ($C_{11}H_{10}$) nennt, ein Körper mit sehr merkwürdigen Eigenschaften (vielleicht identisch mit Metanaphtalin?).

Tilden[2]) konstatiert in den niedrigst siedenden Fraktionen (unter 80°) Isobutylaldehyd und 2 Kohlenwasserstoffe, zwischen 95 und 99° ein Heptan C_7H_{16} und zwischen 103 und 104° ein Heptin. C_7H_{12}. In höheren Fraktionen findet er ein Terpen $C_{10}H_{16}$.

Im Verein mit Armstrong nimmt Tilden obige Arbeit wieder auf und entdeckt zwischen 170—200° einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, über den leider nähere Angaben fehlen.

Wohl am eingehendsten hat sich Renard[3]) mit der Harzdestillation befaßt. Unter verschiedenen Malen publizierte er neue Resultate seiner Studien, so daß er zuletzt auf eine ganze Menge (ca. 26) von bestimmten Destillationsprodukten des Kolophoniums zurückblicken kann.

Wahrscheinlich decken sich zwar einige dieser Körper untereinander. Immerhin soll der Vollständigkeit halber hier die ganze Serie wiedergegeben werden.

Renard machte folgende Beobachtungen. Es destillierte über:

bei 35— 38° Pentan C_5H_{12},
„ 35— 40° Amylen C_5H_{10},
„ 60— 62° Isobutylaldehyd C_4H_8O,
„ 64— 66° C_6H_{14},
„ 67— 70° C_6H_{12},

[1]) Chem. News 30, S. 189; Chem. Jahresber. 1874, S. 453.

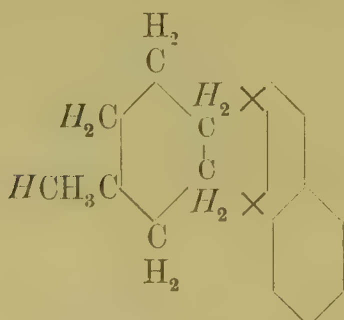
[2]) Ber. d. chem. Ges. 13, 1880, S. 1604.

[3]) Compt. rend. 91, S. 419; Ber. d. chem. Ges. 20. S. 2000, 1880; Journ. Chem. Soc. Abstr. 1880, p. 893; Bull. Soc. Chim. 36. S. 215; Ber. d. chem. Ges. 14, S. 2583. Ferner Compt. rend. 105, p. 865; 106, p, 856; 106, p. 1086.

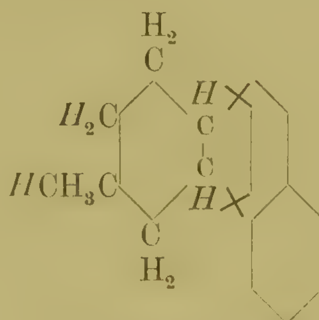
44*

bei 70— 80° Essigsäure CH_3COOH,
„ 95— 98° Hexahydrotoluol C_7H_{14},
„ 96— 98° Valeraldehyd $C_5H_{10}O$,
„ 103—105° Tetrahydrotoluol C_7H_{12},
„ 103—105° Hepten C_7H_{14},
„ 111° Toluol C_7H_8,
„ 120—123° Hexahydroxylol C_8H_{16},
„ 128—130° Tetrahydroxylol C_8H_{14},
„ 129—132° Okten C_8H_{14},
„ 136° Xylol C_8H_{10},
„ 147—150° Hexahydrocumol C_9H_{18},
„ 140° C_9H_{16},
„ 151° Cumol C_9H_{12},
„ 154—157° Terebenthen $C_{10}H_{16}$,
„ 169—173° Terpene $C_{10}H_{16}$,
„ 171—173° Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$,
„ 173—175° Valeriansäure C_4H_9COOH,
„ 175—178° Cymol $C_{10}H_{14}$,
„ 193—195° m.-Äthylpropylbenzol $C_{11}H_{16}$,
„ 260° $C_{16}H_{28}$,
höchstsiedende Anteile: Naphtalin $C_{10}H_8$.

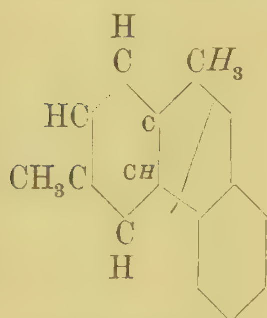
Diese Körper von der obigen Harzsäureformel abzuleiten, kann keine Schwierigkeiten bereiten, wenn man bedenkt, wie tiefgreifend und mannigfaltig die Veränderungen sind, die von der Wärme hervorgerufen werden. Natürlich hat Renard diese Körper nicht in den Produkten einer einzigen Destillation gefunden, sondern er hat deren mehrere vorgenommen, und die Produkte stets von neuem untersucht. Die aliphatischen Körper zum Vergleiche heranzuziehen ist unnötig, ebenso die schon früher besprochenen aromatischen Verbindungen noch einmal hier zu erwähnen. Bei den übrigen kann die Abspaltung wie folgt gedacht werden:

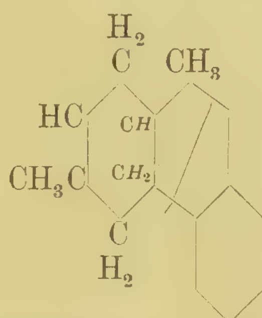


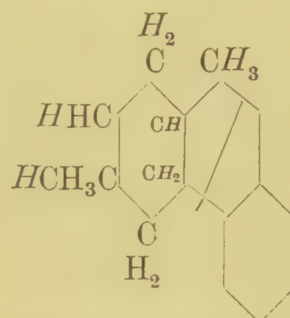
Hexahydrotoluol.



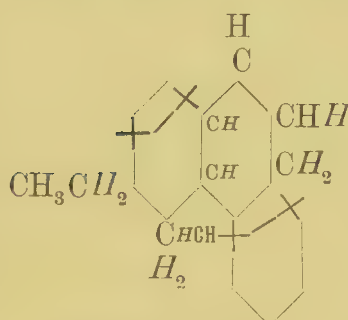
Tetrahydrotoluol.

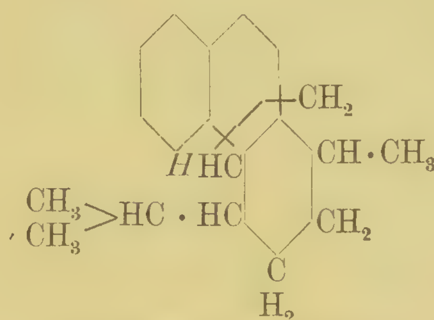




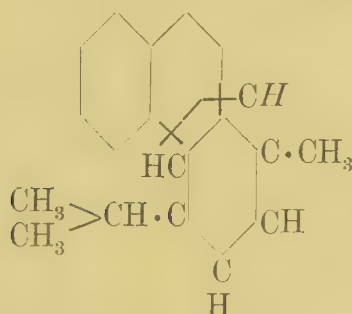


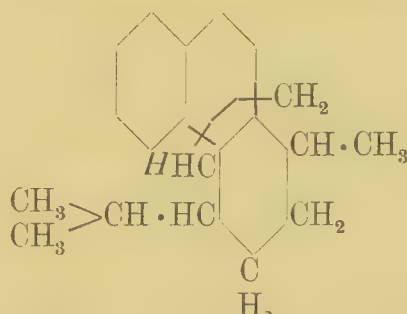
Xylol: C_8H_{10} Tetrahydroxylol: C_8H_{14}. Hexahydroxylol: C_8H_{16}.



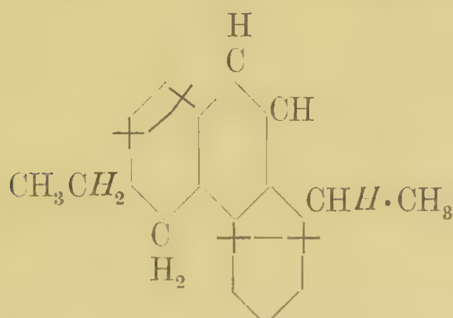


Tetrahydrocumol: C_9H_{16}. Hexahydrocumol C_9H_{18}.





Cymol: $C_{10}H_{14}$. Hexahydrocymol: $C_{10}H_{20}$



m-Aethylpropylbenzol: $C_{11}H_{16}$.

Nach der Ansicht Renards besteht das „Harzöl" fast vollkommen aus einem Kohlenwasserstoff, der bei 343—346° siedet.

Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{30}$
C = 88.5	88.4	88.6	88.89 %
H = 11.3	11.3	11.2	11.11 %

Er formuliert dies „Diterebenthyl“: $C_{10}H_{15}—C_{10}H_{15}$. Es absorbierte aus der Luft in 14 Tagen $^1/_{10}$ seines Gewichtes 0 und verharzte zu einem Lack. In ein rotglühendes Rohr getropft, liefert es: H, Äthylen, Propylen, Amylen, Hexylen, Pentan, Hexan, Hexen, Hepten, Toluol, Xylol und (wahrscheinlich) Terpene. Neben Diterebenthyl, das 80 % ausmacht, fand Renard noch zwei andere Kohlenwasserstoffe Diterebenthylen = $C_{20}H_{28}$ (10 %) und Didécène = $(C_{10}H_{18})_2$ (10 %).

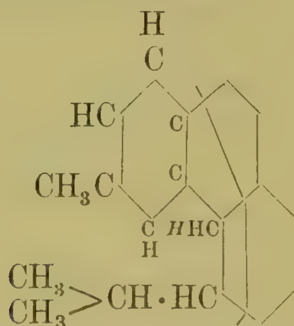
Kelbe[1]) isolierte aus der Harzessenz (dem niedrig, unter 400° siedenden Produkt der trockenen Destillation des Kolophoniums) Toluol, bei 108—115° übergehend, Isobuttersäure bei 110—115°, einen Kohlenwasserstoff C_9H_{12}, Kapronsäure (Methylpropylessigsäure) zwischen 150—160°, Valeriansäure. Metaisocymol bei 170—178°, Oenanthylsäure, Methylalkohol, Octyl-, Nonyl-, Undecylsäure, sowie 25 % unzersetztes Kolophon.

Kelbe analysierte das raffinierte Harzöl. Siedepunkt über 360°. Er fand:

C = 87.93	87.77 %
H = 10.79	10.78 %

Er glaubt, daß das Harzöl im Vakuum nicht ganz ohne Zersetzung destillierbar sei und daß aus den höchst siedenden Destillationsanteilen Metanaphtalin auskristallisiere.

Mit seinen Schülern Looff und Bauer,[2]) nahm er die Untersuchungen wieder auf, fand aber wenig Neues. So fanden sie einen Kohlenwasserstoff, der bei 190—200° überdestillierte und den sie als Isobutyltoluol ($C_{11}H_{16}$) erkannten. — Die Abspaltung kann beim Isobutyltoluol wie folgt gedacht werden:



Später fand Renard[3]) im Fichtenteer und zwar in der Fraktion 250—280° einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$ und einen der Formel

[1]) Lieb. Ann. 210, 1881, S. 1. Ber. d. chem. Ges. 13, S. 891.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 16, 1883, S. 351.

[3]) Compt. rend. 119, 652 und 654; Ber. 27 (1894), Ref. S. 769.

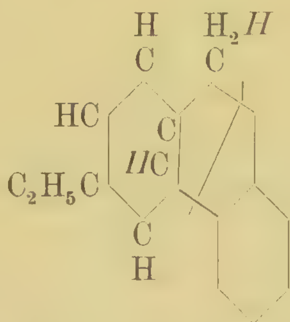
$C_{14}H_{26}$, der (vielleicht) das Dodekahydrür des Ditolyls ($H_6 \cdot C_7H_7$—) ist. In den oberhalb 300° siedenden Anteilen fand Renard[1]) Biterebentyl $C_{20}H_{30}$ und viel Biterebentylen $C_{20}H_{28}$, in den höchstsiedenden Anteilen, ebenso wie Ekstrand, Reten. Die Phenole bestanden aus: 40 % Monophenole, 20,3 % Guajakol und 37,5 % Kresol und Homologe.

Das Biterebentyl $C_{20}H_{30}$ ist homolog dem Oktohydroreten, einem hydrierten Reten, $C_{18}H_{26}$, das nach meiner Hypothese der Abietinsäure zu Grunde liegen würde.

Morris[2]) findet in der Harzessenz einen Kohlenwasserstoff, Heptin C_7H_{12}, der bei 100—105° siedet. Er analysiert ihn näher und findet, daß er das Hydrat des Methylpropylisoallylenglykols darstelle.

Er macht auch einen Versuch Kolophonium mit Schwefel zu destillieren. Das Resultat ist ein Kohlenwasserstoff, der aus Benzol und Alkohol in hellgelben Säulen kristallisiert vom Schmelzpunkte 84—85° = $(C_5H_6)_5$.

Bruylants[3]) destillierte Pimarsäure unter Zugabe von Kalk und konstatierte im Destillate: Äthylen C_2H_4, Propylen C_3H_6, Amylen C_5H_{10}, Aceton $CO(CH_3)_2$, Methyläthylketon CH_3—CO—C_2H_5, Diäthylketon $CO(C_2H_5)_2$, Toluol C_7H_8, Xylol C_8H_{10}, Methyläthylbenzol C_9H_{12}, Terpen $C_{10}H_{16}$, Diterpen $C_{20}H_{32}$. Einzig neu ist das Methyläthylbenzol C_9H_{12}.



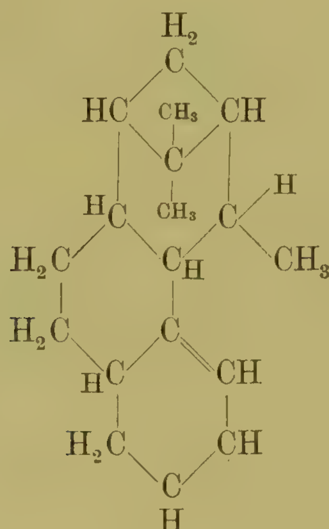
Ähnliche Resultate erhielt Ciamician,[4]) der Abietinsäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom destillierte. Er reinigte das Destillat sodann mit Wasserdampf und entfernte aliphatische Säuren und Phenole durch Auskochen mit metallischem Natrium. Er fand: Toluol, Methyläthylbenzol, Naphtalin, m-Naphtalin.

[1]) Compt. rend. 119, 1276; Ber. 28 (1895), Ref. S. 61.
[2]) Diss., Würzburg 1882.
[3]) Ber. d. chem. Ges. 11. 1878, S. 447; Bull. de l'Acad. roy. belge (2) 61 u. 62.
[4]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1877; Ber. d. chem. Ges. 11, 1878. S. 269.

Smith destillierte mit überhitztem Wasserdampf und isolierte Benzol, und (bei höherer Temperatur) Toluol.

Wallach und Rheindorff[1]) destillierten Kolophonium, ohne es, wie sie bemerken, zuvor durch Wasserdampfdestillation vom ätherischen Öl befreit zu haben. Sie konstatierten Pinen und Dipenten ($C_{10}H_{16}$ und $C_{20}H_{32}$). Die Bildung von Dipinen oder Diterpen ist an Hand der Aldolkondensation leicht erklärlich.

Kraemer[2]) erhielt aus „gewöhnlichem Harz" (d. h. wohl amerikanischem Kolophonium) ein Öl, welches ergab: C = 88.93 H = 10.77 = $C_{18}H_{28}$. Er ist der Ansicht, daß Harzöl (Sdpt. 330—335°) ein einheitlicher Körper ist, nämlich ein hydriertes Reten der Formel $C_{18}H_{28}$. Bruhn[3]) formuliert (ohne Belege beizubringen) $C_{18}H_{26}$ und nennt den Körper Octohydroreten =



G. Kraemer und A. Spilker[4]) suchen, gestützt auf ihre Destillationsprodukte (Kolophon trocken), eine Formel der Abietinsäure aufzustellen. Sie setzen bei der Destillation folgenden Vorgang voraus,



$$C_{19}H_{28}O_2 \rightarrow C_{18}H_{28} + CO_2,$$

wodurch sie die Machsche Abietinsäureformel zu stützen suchen.

Kraemer und Spilker[5]) erhielten bei der Druckdestillation von Harzöl (Siedepunkt 330—355°) neben Benzol-Kohlenwasserstoffen, insbesondere Cymol und methylierten Cymolen, Phenanthren und Methylphenanthren, aber keine Paraffine und Naphtene.

---

[1]) Lieb. Ann. 271, 1892, S. 302.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 32, S. 2953 u. 3614; 36, S. 645.

[3]) Chem. Zeit. 1900, S. 1105.

[4]) Ber. d. chem. Ges. 32, 1900, S. 3614.

[5]) Ber. d. chem. Ges. 33, 2265.

Hill Easterfield und George Bagley[1]) erhielten bei der Destillation der Abietinsäure unter vermindertem Druck unter Zusatz von Eisen oder bei gewöhnlichem Druck und Rektifizierung des Produktes unter vermindertem Druck bei 200—215° (19 mm) einen Kohlenwasserstoff, das Abieten, das gereinigt ergab: C = 88.3 H = 11.7 = $C_{18}H_{28}$, Molekulargewicht 244. Sie betrachten das Abieten als einen wichtigen Bestandteil des Harzöles des Handels und für identisch mit Renards Diterebenthyl und Kraemers Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{28}$.

Liebermann[2]) behandelte Pimarsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor und erhielt einen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich $C_{20}H_{34}$. Brenzchinovasäure liefert bei analoger Behandlung denselben Körper.

Haller,[3]) ein Schüler Liebermanns, setzte dessen Arbeiten mit Coniferenharzen auf die angegebene Weise fort. Er konstatierte Terpene.

Vesterberg[4]) untersuchte auf analoge Weise Pimarsäure und findet Kolophendihydrür $C_{20}H_{34}$. (Zuerst Kolophen.)

Emmerling[5]) destillierte Abietinsäure mit Chlorzink. Dabei resultierte Heptylen C_7H_{14}.

Laurent[6]) destillierte Pimarsäure im Vakuum, und glaubt im Destillate eine neue Säure, Pyromarsäure, gefunden zu haben.

Ebenso destillierten Bischoff und Nastvogel[7]) Kolophonium unter vermindertem Drucke (30 mm). Bei 248—250° geht ein farbloses Öl über, das beim Erkalten erhärtet und kristallinisch wird. Die Masse ist rechtsdrehend und entspricht der Formel $C_{40}H_{58}O_3$. Sie nennen sie Isosylvinsäureanhydrid. Bei 216—219° geht ein Diterpen $C_{20}H_{32}$ (Kolophen) über. Diese Untersuchung wird an anderer Stelle noch zur Besprechung gelangen.

Ich zersetzte mit Koritschoner[8]) den Harzbalsam von Pinus palustris durch trockene Destillation und fand neben Essigsäure, Ameisensäure und Bernsteinsäure, in den höchst siedenden Anteilen einen kristallisierenden Körper, den wir als Reten identifizierten.

---

[1]) Journ. chem. Soc. 1904, S. 1238.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 17, 1884, S. 1884.

[3]) Ber. d. chem. Ges. 18, 1885, S. 2165.

[4]) Ber. d. chem. Ges. 19, 1886, S. 2167.

[5]) Ber. d. chem. Ges. 12, 1879, S. 1444.

[6]) Ann. de chim. et de phys. 1839, 2. Ser., 72, S. 383.

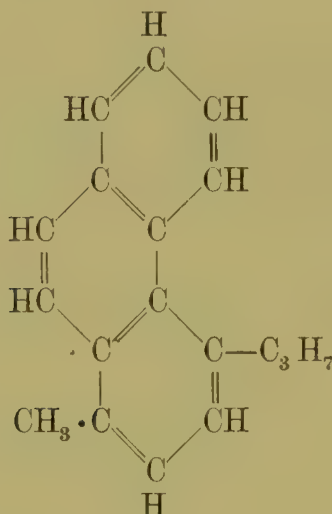
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1890, S. 1919.

[8]) Archiv d. Pharm. 240, S. 570, (1902).

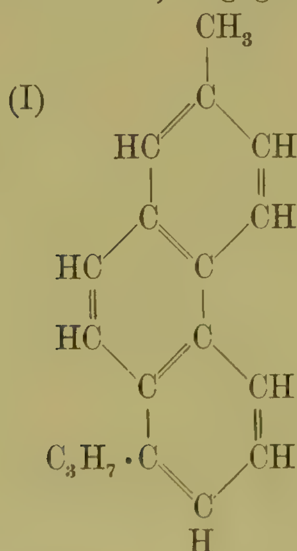
Ebenso fand ich (mit Schmidt) in den Produkten der trockenen Destillation der Harzsäuren von Pinus Laricio Reten.

Die nahen Beziehungen zwischen Reten und meiner Harzsäureformel seien im folgenden erörtert.

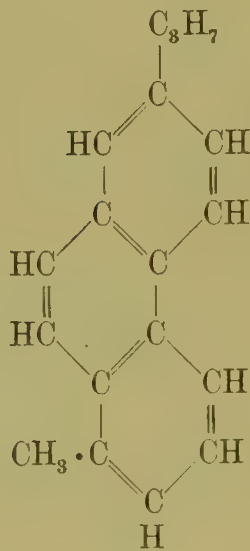
Zuvor sei bemerkt, daß nach Bamberger und Hooker[1]) dem Reten die Formel:



nach Förtner[2]) dagegen:



oder (II)



zukommt.

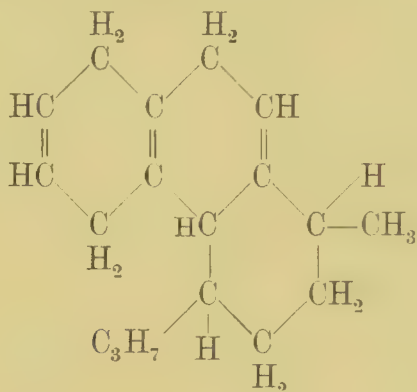
Er betrachtet die Fluorenonkarbonsäure, die er aus 2 Nitrofluoren erhielt, als identisch mit der Fluorenonkarbonsäure, die Bamberger und Hooker aus Reten dargestellt haben und zieht daraus den Schluß, daß eine der Seitenketten des Retens in p-Stellung zur Diphenyl-

[1]) Lieb. Ann. 229, S. 114.

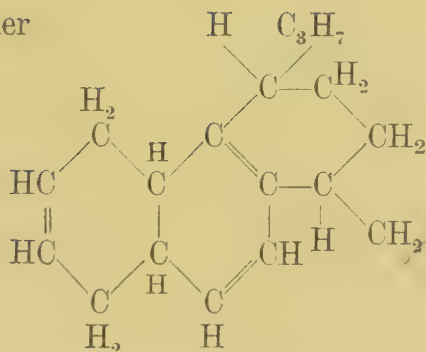
[2]) Monatsh. f. Chem. 25, S. 443.

bindung im Phenanthrenkern steht und daß die Isopropylgruppe nicht wie bisher angenommen zu der anderen Seitenkette in p-Stellung stehen könne.

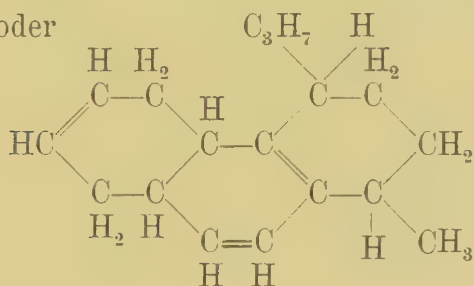
Ein Octohydroreten ($C_{18}H_{26}$) nach der Bambergerschen Auffassung könnte man also schreiben:



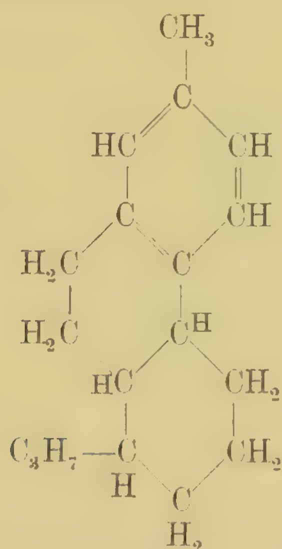
oder



oder



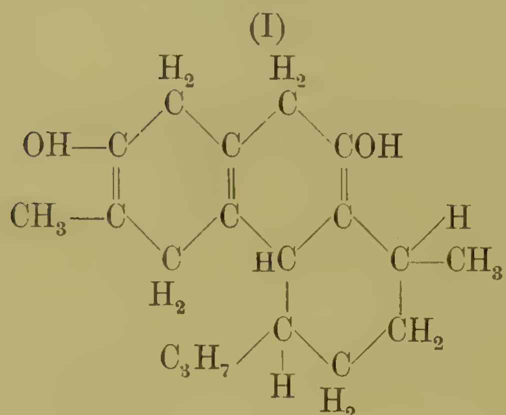
nach derFörtnerschen Formel (I)



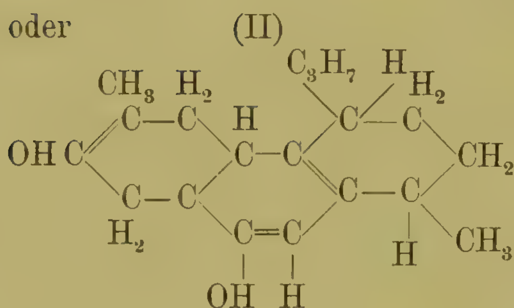
Legt man die Bambergersche Formel zu Grunde, so kann man der Abietinsäure und Pimarsäure die hypothetischen Formeln geben:

Abietinsäure

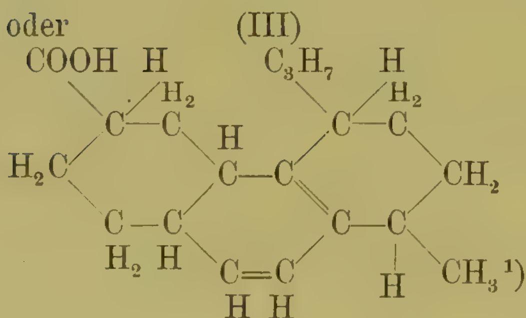
(I)



oder (II)

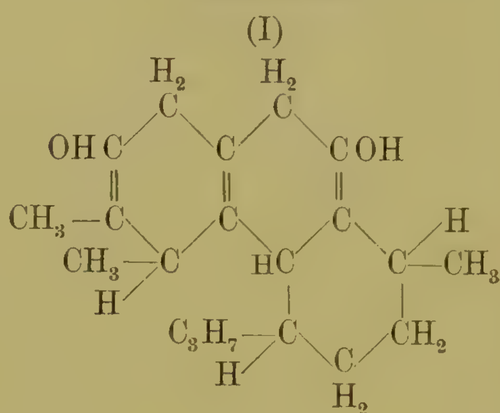


oder (III)

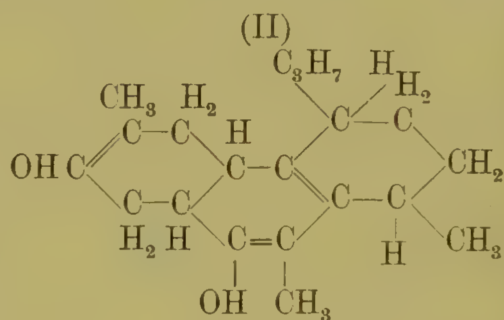


Pimarsäure

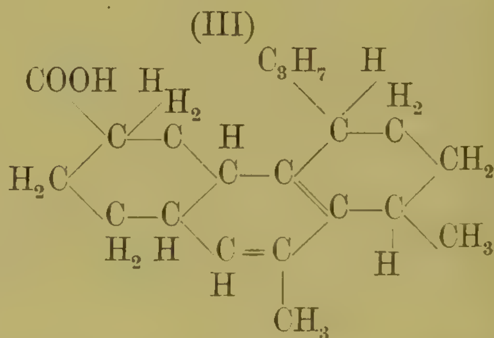
(I)



(II)



(III)



Auch mit Studer habe ich einige trockene Destillationen mit Rohkolophonium ausgeführt, mit vom ätherischen Öl durch anhaltendes Wasserdampfeinleiten befreitem Kolophonium, mit amorpher Abietinsäure, bei rascher und bei langsamer Erhitzung usw. Gleich zum voraus ist zu bemerken, daß die Resultate nach jeder Methode und mit jedem Material ungefähr dieselben waren, sodaß wir nicht auf jede einzelne Destillation eingehen, sondern uns zur Beschreibung des Vorganges an den Typus halten können.

75 g „Malysäure" wurde in eine tubulierte mit Thermometer versehene Retorte gebracht und dieselbe auf dem Sandbade sehr langsam erhitzt. Zuerst ging brenzlich stechend riechendes Wasser über,

[1]) Zwei doppelte Bindungen stimmen am besten zu unseren Jodzahlbestimmungen (siehe Schlußbetrachtungen).

sodann von 144—210 ° ein leichtflüssiges, stechend riechendes, hellgelbes Öl, bei 210—260 ° ein nämliches Produkt, (zusammen ca. 10 g), bei 260—300 ° destillierte eine sirupartige, aromatisch teerig riechende hellgelb opaleszierende Flüssigkeit (14,7 g), von 300—360 ° ein dickeres Produkt, sonst dem vorigen ähnlich (7 g). Über 360 ° tritt noch ein braunes, sirupiges, teerig phenolartig riechendes Öl über (14,3). Die beiden letzten Fraktionen zeigten starke blaue Fluoreszenz. In der Retorte blieb nur glänzende Kohle zurück.

In den ersten wässerigen Anteilen konnte direkt Essigsäure und Ameisensäure nachgewiesen werden. Kristallisationen von Bernsteinsäure waren weder in der Vorlage noch im Retortenhals wahrzunehmen. Jedoch konnte man in den zwei folgenden Fraktionen solche nachweisen, indem man einen Teil derselben in Äther löste und diesen mit (1 %) Natriumhydroxydlösung ausschüttelte, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte, die ausfallende braune Schmiere durch Filtrieren entfernte und das Filtrat zur Trockene eindampfte. Der Rückstand wurde mit heißem Alkohol ausgezogen und vom ungelösten Natriumsulfat abfiltriert. Die gesammelten Auszüge wurden alsdann abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. In dieser Lösung wiesen wir Bernsteinsäure bestimmt nach. Sie scheint ein stetes Produkt der Destillation der Coniferenharze zu sein, ist sie doch schon fast bei jeder trockenen Destillation der verschiedenen Coniferenharze aufgefunden worden. Mit einem Teil der höher siedenden Anteile machte man einzeln, d. h. fraktionsweise, Versuche, die Substanzen, zu reinigen, d. h. von Säuren und Phenolen zu befreien, durch Ausziehen der ätherischen Lösung mit 1 % Natronhydratlösung und durch Auskochen der wieder vom Äther befreiten und gut entwässerten Öle mit Stückchen metallischen Natriums am Rückflußkühler.

Die so gereinigten Substanzen suchten wir nun zu fraktionieren, um womöglich konstant siedende Körper zur Analyse zu bringen. Es war uns indes unmöglich bei irgend einer Fraktion fixe Siedepunkte zu erhalten, die Gewähr für einen einheitlichen Körper geboten hätten. Das Thermometer veränderte sich, trotz aller Vorsichtsmaßregeln, fortwährend. Die besten Resultate waren doch nur innerhalb 10 ° fix. Die dabei übergehenden Öle waren anfangs farblos bis gelblich-hellbraun, nach mehrtägigem Stehen an der Luft wurden sie alle dunkler.

Wir sahen also von einer näheren Analyse dieser Körper ab und stellten den Rest der Fraktionen wie sie waren in die Kälte, um eine allfällige Kristallisation zu erleichtern.

Nach ca. 6 Monaten hatten sich in den höchstsiedenden, dunkel gewordenen Anteilen, feste Klumpen gebildet, die wir zwischen Filtrier-

papier abpreßten und aus Alkohol umkristallisierten. Es bildeten sich dabei schuppenförmige, farblose, glänzende Kristalle, die getrocknet und analysiert werden. Die Kristalle schmolzen bei 98°.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{18}$ (Reten):
C = 92.06	92.30 %
H = 7.70	7.69 %

Diese Kristalle waren also Reten.

Denselben Körper hatte offenbar auch schon Kelbe[1]) erhalten als er Harzöl (die höher siedenden Destillationsprodukte des Kolophoniums) mit Schwefel oder mit Phosphorpentachlorid destillierte. Er gibt nämlich an, bei hoher Temperatur einen kristallinisch erstarrenden Körper gefunden zu haben, der aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen kristallisierte, die bei 94—95° schmolzen. Er ist auch von Knauß, Fehling[2]) und Fritzsche[3]) in den höchst siedenden Anteilen des Teeres harzreicher Nadelhölzer gefunden worden — besonders reichlich in denjenigen des schwedischen Holzteers. Knauß[4]) fand ihn im russischen, Wahlforß[5]) im finnischen Holzteer. In sehr beträchtlicher Menge erhielt ihn Ström[6]) aus dem norwegischen Nadelholzteer (aus 30 kg Teer 250,0 chemisch reines Reten). Der bei der Teerdestillation zum Zwecke der Teerölbereitung am Ende der Operation gewonnene feste „Teertalg" besteht sogar, wie Ekstrand[7]) zeigte, fast ausschließlich aus Reten. Renard[8]) fand Reten im Teer von Pinus maritima, der Seestrandskiefer; Mjoen im norwegischen Holzteer aus Sägespähnen und dem in Meilern zubereiteten (Gudbransdalen).[9]) J. Fritzsche[10]) fand Reten als Begleiter des Fichtelits, welcher auf Fichtenstämmen eines Torflagers bei Redwitz (Bayern) vorkommt. Ferner wurde es gefunden in dem Erdharz, welches auf Kiefern eines bei Uznach im Kanton St. Gallen gelegenen Braunkohlenlagers vor-

[1]) Liebigs Ann. 210, 1881, S. 1. Ber. d. chem. Ges. 11 (1878), 2174.

[2]) Liebigs Ann. 106, 388.

[3]) Jahresber. 1858, 440; Petersb. Akad. Bull. XVII, 68; J. p. Ch. 75, 281; Chem. Zentrbl. 1858, 876.

[4]) Liebigs Ann. 106 (1858), 388.

[5]) Zeitschr. f. Chem. 1869, 73.

[6]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 542.

[7]) Liebigs Ann. 185, 1877, 75.

[8]) Monit. scientifique 1895, p. 91; Compt. rend. 119, 1276; vgl. auch oben.

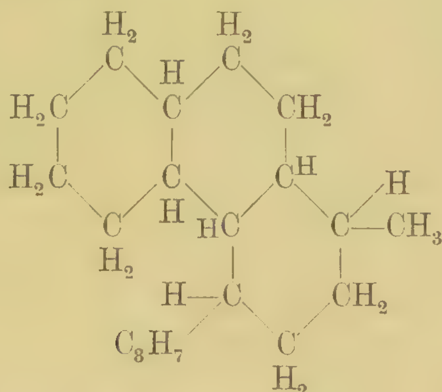
[9]) Über d. chem. Zusammens. d. Norweg. Holzteers Krist. Vid. Selsk. Skrift. I M.-N. Kl. 1901. No. 3.

[10]) N. Petersb. Acad. Bull. 3, 88. J. pr. Chem. 82, 321. Vgl. auch den Artikel Reten (von Bamberger) in Fehlings Handwörterb.

kommt und von Stromeyer und E. Kraus[1]) als „Scheererit“ beschrieben wurde. Auch hier wird es von einem zweiten von Macaire-Prinsep untersuchten Kohlenwasserstoff begleitet, den Fritzsche für Fichtelit hält. Endlich erwies sich auch das in fossilen Fichtenstämmen der Torfmoore von Holtegaard in Dänemark von Steenstrup entdeckte und von Forchhammer beschriebene Phylloretin[2]) als identisch mit Reten.[3]) A. Schmid[4]) fand Reten neben Fichtelit in den Torflagern von Zeitelmoos bei Wunsiedel im Fichtelgebirge als weiße, das ganze Holz durchsetzende Nädelchen, besonders in den Harzgängen. Es dürfte sich auch in dem Kolbermoor bei Rosenheim (Oberbayern) finden, in welchem sich reichlich Fichtelit findet (Bamberger).

Reten ist, da es nur auf Nadelhölzern und nur in Nadelholzteeren gefunden wurde, als ein Zersetzungsprodukt der Harze aufzufassen (Knauß, Fritzsche, Schmid), daher nannte es Fritzsche ja auch Reten (von ϱητίνη-Harz).

Bamberger[5]) fand, daß Fichtelit und Reten im Torf neben einander vorkommen und vermutet, daß beide fossile Umwandlungsprodukte des Baumharzes sind. Er erhielt aus Fichtelit durch Reduktion mit Jod einen Dehydrofichtelit ($C_{18}H_{30}$), den er für identisch mit Liebermann und Spiegels Retendodekahydrür hält. Daher hält er den Fichtelit für Perhydroreten:



„Die chemischen Beziehungen zwischen Fichtelit und Reten werfen ein neues Licht auf die gemeinsame Provenienz beider

[1]) Ann. Phys. 43 (1833), 141.

[2]) J. pr. Chem. 20, 459.

[3]) Nach Fritzsche.

[4]) Arch. d. Ph. 1875, 538.

[5]) Über den Fichtelit, Ber. d. chem. Ges. 1888, 635 und Bamberger und Straßer, ebenda S. 3361. Vgl. ferner Spiegel, Zur Frage nach d. Konstitution d. Fichtelits, ebenda S. 3369. Carl Hell, Über d. Fichtelit, ebenda S. 498. Mallet, ebenda 5, 817. Liebermann und Spiegel, Über d. Perhydrüre d. höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe, ebenda 22, 779.

Materialien. Man trifft sie in den vertorften Wurzelstöcken der Hochmoore an denselben Stellen, an welchen sich im lebenden Baum die Harzgänge befinden und es ist gewiß nicht überraschend, daß man die im Harz vorhandene Cymolgruppe in seinen Fossilisationsprodukten, dem Reten und Fichtelit, wiederfindet."

Fichtelit zeigt paraffinartige Eigenschaften und Bamberger glaubte daher zunächst nicht daran, daß es Ringsysteme enthalte. Später zeigte jedoch Liebermann, daß hochmolekulare Kohlenwasserstoffe durch erschöpfende Hydrierung den Charakter von Fettkörpern annehmen.

Wie leicht übrigens Reten in großen Mengen aus Harzöl entsteht, beweist der Umstand, daß auf dieser Darstellung des Retens ein Patent beruht.[1]) Nach diesem mischt man Harzöl mit ca. $^1/_3$ seines Gewichtes Schwefel und erhitzt das Ganze in einem eisernen Gefäß mit Rückflußkühler, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist. Durch Ausziehen der Rückstände mit Alkohol, Benzin, Petroläther usw. und Umkristallisieren wird das Reten gereinigt.

In der Absicht, diese Vorschrift auf ihre Richtigkeit zu prüfen, beschafften wir uns aus einer Fabrik Harzöl, das industriell, zu billigen Druckfarben, als Riemenschmiere usw. gebraucht wird. Die Firma Gebr. Wolzendorff in Breslau-Gräbschen hatte die Güte, uns eine Partie Harzöl zu übersenden. Das Produkt war in der Kälte honigartig und durch und durch von kleinsten Kristallnädelchen durchsetzt, die leider auf keine Weise isoliert werden konnten. In der Wärme wurde es zähflüssig, braun, durchsichtig und stark blau fluoreszierend.

Als Reaktionsgefäß benutzten wir eine ziemlich hohe, runde, eiserne Schale, auf der in einer Rinne der gewölbte und durchlochte Deckel mit Gips eingegossen werden konnte. In der Durchbohrung des Deckels steckte ein weites Glasrohr als Rückflußkühler.

Schon nach mäßiger Erhitzung begann die Reaktion, indem sich neben übelriechenden Dämpfen, Ströme von Schwefelwasserstoff entwickelten. Nach ca. $^1/_2$ Stunde war die Reaktion beendet.

Nach dem Erkalten, d. h. nach ca. 16 Stunden, öffneten wir den Deckel und fanden die Gefäßwand bedeckt mit braunen, schimmernden Schuppen, während im Gefäß drin ein dicker schwarzer Teer war. Wir lösten die Kristalle vorsichtig heraus und kristallisierten sie zweimal aus Alkohol mit Hilfe von Tierkohle um und gelangten zu schneeweißen, perlmutterglänzenden Schuppen, vom Schmelzpunkt 98°. Es war also in der Tat Reten gebildet worden.

[1]) Aktiengesellschaft für chemische Industrie in Rheinau (Baden) D. R. P. 43802 v. 12. Sept. 1887, Kl. 12. Ber. d. chem. Ges. 21 (1888), 553 Ref.

Der Vorgang ist so zu deuten:

In dem Harzöl sind hydrierte Retene vorhanden. Der Schwefel wirkt auf diese dehydrierend. Er nimmt Wasserstoff aus dem Molekül. Der Wasserstoff bildet mit dem Schwefel Schwefelwasserstoff.

Etwas ähnliches ist auch denkbar, wenn man, wie Kelbe, Phosphorpentachlorid anwendet. Es wird sich da Salzsäure bilden und wahrscheinlich neben Reten viel Chlorierungsprodukte.

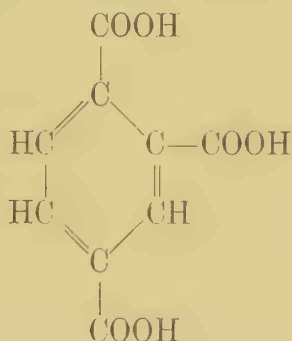
Das Vorkommen von hydrierten Retenen im Harzöl ist ein weiterer Beleg für die Richtigkeit meiner Hypothese, daß den Coniferenharzsäuren hydrierte Retene zu Grunde liegen, sie sich von diesen also ableiten lassen.

Das Tetrahydroreten z. B. ist eine farblose Flüssigkeit, die schon durch längeres Liegen an der Luft in Reten übergeht. Da nun, wie bemerkt, die höchsten Fraktionen der trockenen Destillation des Kolophoniums nach längerer Zeit an der Luft Reten ausscheiden, so erscheint die Annahme eines hydrierten Retens in denselben ganz plausibel.

Übrigens wird wohl bei der trockenen Destillation nicht nur Tetrahydroreten, sondern es werden auch höher hydrierte Retene entstehen.

Resümieren wir also: Unter den vielen aufgezählten Destillationsprodukten des Kolophoniums oder der Harzsäuren haben wir keines gefunden, das mit der von mir vorgeschlagenen Formel in Widerspruch stände. Dagegen sprechen viele (Naphtalin, Reten, Terpen usw.) deutlich dafür.

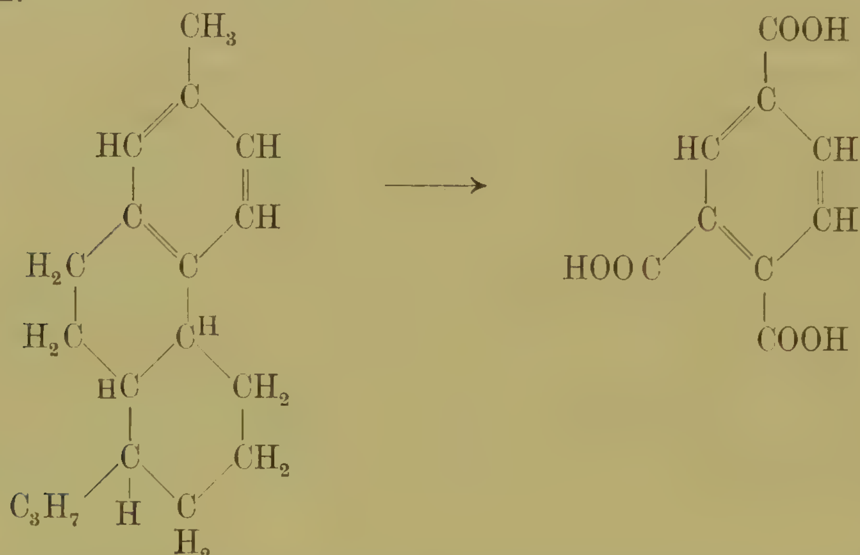
Neuerdings hat jedoch W. Schultze[1]) bei der Oxydation der Fraktion 193—198.5° (11 mm) des Harzöles mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure neben einem nicht oxydablen Anteil eine Säure erhalten, die er als Trimellitsäure erkannte =



die übrigens bereits Schreder bei der Oxydation des Kolophoniums mit HNO_3 erhielt. Bei der Oxydation des Kolophoniums mit alkalischem Permanganat erhielt W. Schultze neben Oxalsäure, Ameisensäure u. a. ebenfalls Trimellitsäure.

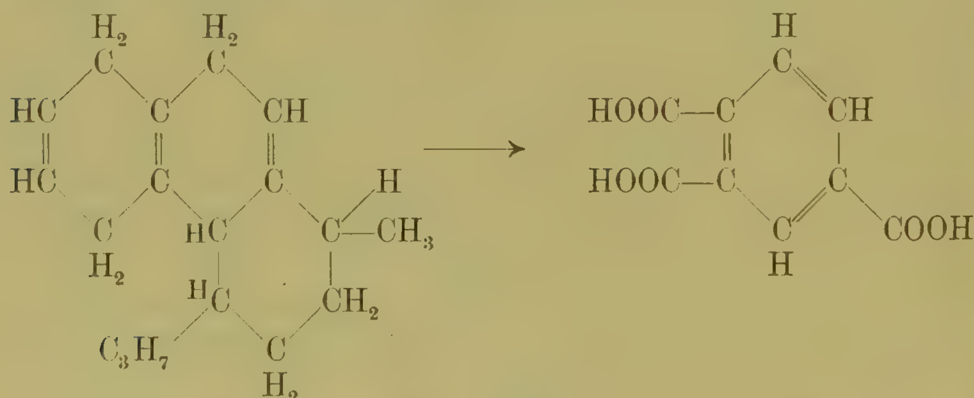
[1]) Beiträge zur Kenntniß des Harzöles. Dissertation Straßburg 1905.

„Das Auftreten dieser Polykarbonsäure (der Trimellitsäure) bei der Oxydation des Harzöles“ sagt er „läßt keinen Zweifel über ihre Entstehung: nur Octohydroreten (nach der Förtnerschen Formel) kann unter diesen Bedingungen in 1-2-4 Benzolkarbonsäure übergeführt werden:



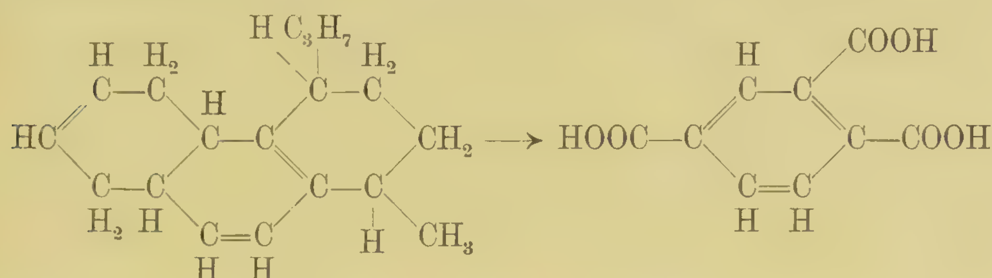
indem die hydrierten, aliphatischen Charakter besitzenden Kerne oxydiert werden, während der aromatische Ring in Trimellitsäure übergeführt wird.“

Es ist richtig, daß die Bildung der Trimellitsäure sehr zwanglos sich aus dem Octohydroreten der Förtnerschen Formel erklären läßt, bei Annahme der Bambergerschen Octohydroretenformel aber Schwierigkeiten bietet, da in dem hierfür zur Verfügung stehenden Ringe nur zwei doppelte Bindungen sich finden:



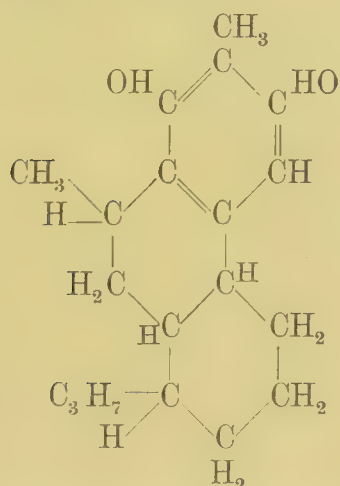
Wir müßten das Auftreten einer neuen doppelten Bindung und das Wandern einer zweiten annehmen. Aber bekanntlich hat Bayer gezeigt, daß Säuren, welche Carboxylgruppen an teilweise hydrierten Benzolkernen enthalten, sehr stark zu molekularen Umlagerungen neigen.

Die Schwierigkeiten werden etwas geringer, wenn wir das Octohydroreten schreiben:

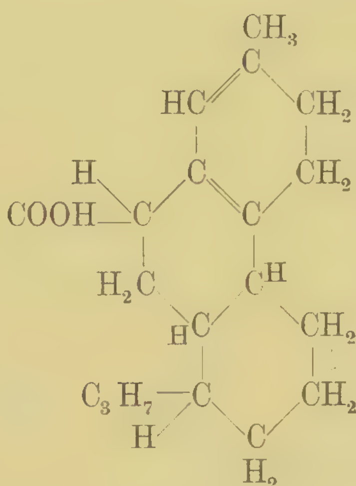


wo nur das Auftreten einer doppelten Bindung angenommen werden muß und zwar an einer Stelle, wo der Ring abgespalten wird, sodaß es doch möglich erscheint auch von der Bambergerschen Formel zur Trimellitsäure zu gelangen.

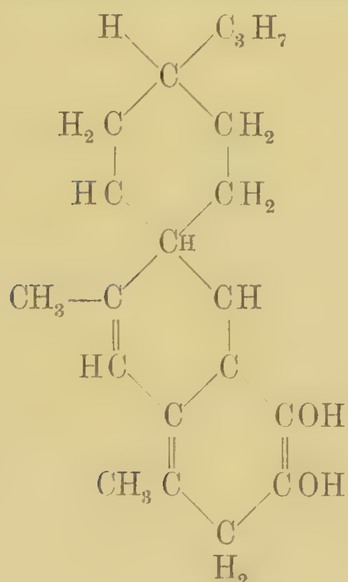
Bei Annahme der Förtnerschen Formel I könnte man die Abietinsäure schreiben:



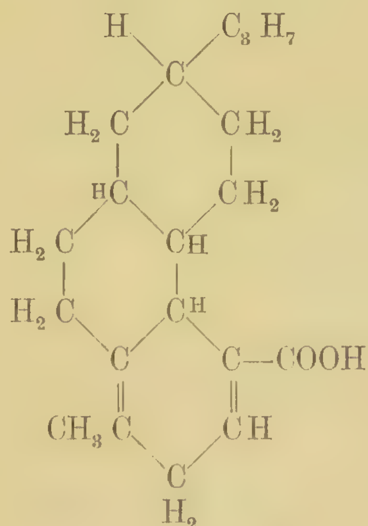
oder



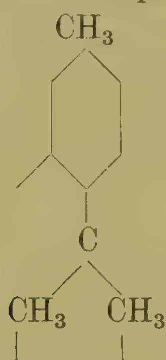
Bei Annahme der Förtnerschen Formel II:



oder:



Bei I würde die Terpenbildung zu denken sein:



Bei II:



Nehmen wir also die Bambergersche Formel an, so sind die Beziehungen der Harzsäuren zu den Terpenen einfacher erklärbar, nehmen wir die Förtnersche Formel an, so läßt sich die Bildung der Trimellitsäure besser erklären.

Keine der Formeln stimmt zu der Ansicht Vesterbergs, die derselbe aus der Bestimmung der Jodzahl der Abietinsäure und Dextropimarsäure ableitet, daß im Molekül dieser Säure sich nur eine Äthylenbindung findet.

Jedenfalls läßt sich mit einiger Sicherheit zur Zeit noch keine Formel für die Abietinsäure aufstellen. Noch ist alles Hypothese. Immerhin dürfen wir doch schon so viel sagen, daß viele Tatsachen dafür sprechen, daß sich die Abietinsäure und wohl auch andere Coniferenharzsäure von einem Octohydroreten ableiten. Sie zeigen viele Eigenschaften nicht aromatischer isozyklischer Verbindungen, die sich ja bekanntlich denen der aliphatischen Substanzen nähern.

Der Vollständigkeit halber wollen wir noch einige von anderer Seite gemachte Vorschläge für die Harzsäureformel anführen.

Einer der ersten, der die Entstehung des Kolophoniums oder der Harze im allgemeinen zu deuten suchte, war Rose,[1]) der die Ansicht der meisten damaligen Forscher vertrat, die Harze seien Oxydationsprodukte der Terpene. Er ging an Hand von mehr oder weniger gut stimmenden Analysen soweit, für sämtliche Harze ein Harzradikal aufzustellen, von welchem sich dieselben durch Oxydation ableiten sollten.[2]) Als Radikal nahm er die Dumassche Formel des Terpentinöls $C_{10}H_{16}$ an, und schrieb den Harzen die Formel zu



$$2\,(C_{10}H_{16}) + O = C_{20}H_{32}O.$$

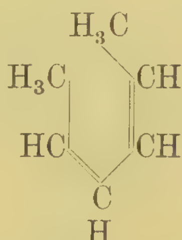
Diesem „Harzradikal" $C_{20}H_{32}$ pflichteten auch Berzelius, Liebig, Thomson und Laurent bei. Ich habe aber (vgl. oben S. 15) ge-

[1]) Poggend. Ann. 1834, 33, S. 33; 46, S. 322; 48, S. 61; 49, S. 219; 1841, 53, S. 365.

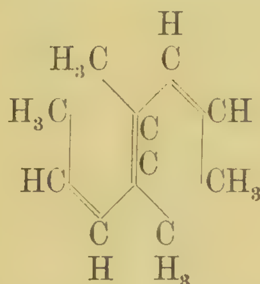
[2]) Vgl. die Darstellung dieser Hypothese weiter oben S. 108.

zeigt, daß bei der Oxydation des Terpentinöls an der Luft vornehmlich Resene entstehen und nicht die bekannten Harzsäuren.

Eine andere Theorie der Harzbildung brachte später Franchimont,[1]) gestützt auf ünzureichendes Analysenmaterial und auf eine sehr zweifelhafte Formel. Er teilt die Harze in zwei Reihen. Die eine Reihe $C_{36}H_{60}O_3$ leitet er vom Benzoterpen C_6H_{10} ab, dem er folgende Konstitution zuschreibt:



und die andere Reihe von Naphtoterpen $C_{10}H_{16}$, das er sich wie folgt denkt:



Er nimmt also für beide Reihen offene Ringe an.[2])

Aus neuerer Zeit stammt ein Vorschlag von Bischoff und Nastvogel,[3]) dem viel beigestimmt worden ist. Sie destillierten Kolophonium bei 30 mm Druck und finden im Destillat einen kristallinischen Körper der Formel $C_{40}H_{58}O_3$, den sie Isosylvinsäureanhydrid nennen. Daneben isolierten sie noch ein „Kolophen“, das sie $C_{20}H_{32}$ formulieren und das sie als ein Diterpen auffassen.

Die kristallinische Masse des Isosylvinsäureanhydrids lösen sie in Alkali, ziehen mit Äther aus und fällen mit verdünnter Essigsäure, was ihnen ein farbloses Produkt ergibt, das der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ entspricht. Sie benennen dasselbe Isosylvinsäure und glauben, daß diese mit Abietinsäure (Sylvinsäure) isomer sei.

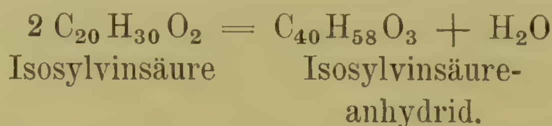
Sie resümieren: die Hauptresultate der trockenen Destillation des Kolophoniums bei vermindertem Drucke sind Kolophen und Isosylvinsäureanhydrid:

---

[1]) Arch. néerl. sc ex. et nat. VI, 1871, S. 426; Acad. Proefschr., Leiden, 1871.

[2]) Vgl. die Besprechung dieser Hypothese weiter oben S. 158.

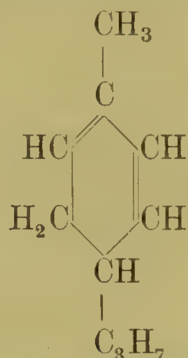
[3]) Ber. d. chem. Ges. 23 (1890), S. 1919.



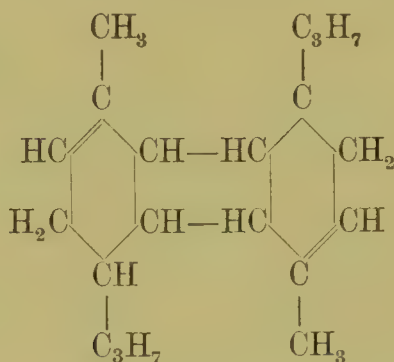
$$2\,C_{20}H_{30}O_2 = C_{40}H_{58}O_3 + H_2O$$

Isosylvinsäure — Isosylvinsäure-anhydrid.

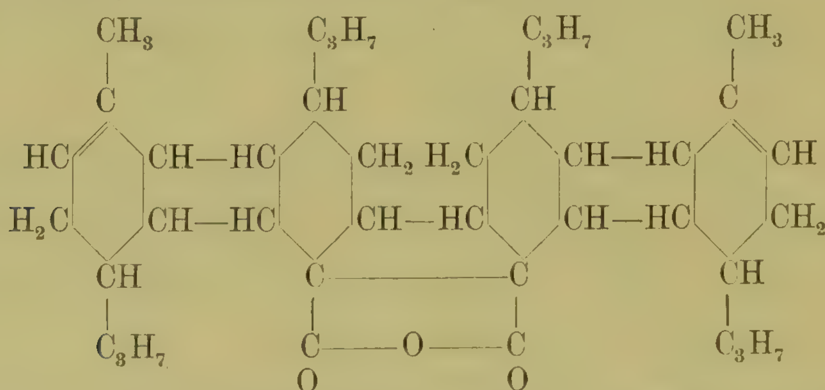
Bei der Konstitutionsentwicklung ihrer Körper gehen sie von der Kekuléschen Terpenformel aus.



Demgemäß geben sie dem Kolophen $C_{20}H_{32}$ (Diterpen) folgende Formel:



Diese Formel noch einmal verdoppelt und oxydiert, ergibt diejenige des Isosylvinsäureanhydrides $C_{40}H_{58}O_3$:

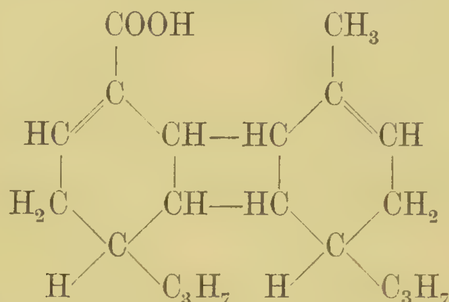


Engler[1]) denkt sich die Autoxydation des Pinens in der Weise, daß sich an die Doppelbindung eine O-Molekel superoxydartig anlagert und dann bei Abwesenheit anderer oxydabler Körper mindestens zur Hälfte zur weiteren eigenen Oxydation dient.

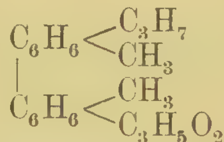
[1]) Ber. d. chem. Ges. 1900 (33) 1090.

Nach Fahrion[1]) soll die Sylvinsäure (Abietinsäure) zwei hydrierte Benzolringe, zwei Methylgruppen und zu letzteren in p-Stellung zwei Seitenketten mit dem Kern C_3 enthalten; eine Methylgruppe ist zu COOH oxydiert, diese an ein tertiäres C-atom gebunden. Zwei doppelte Bindungen verlangen 167.9 Jodzahl (gefunden 171.2—172.2).

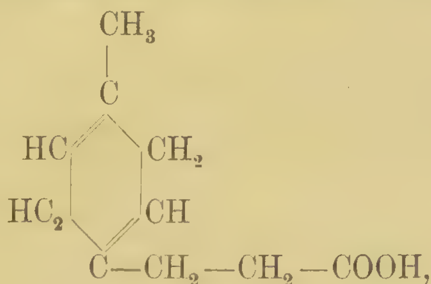
Er gibt anknüpfend an Bischoff und Nastvogel der Abietinsäure die Formel:



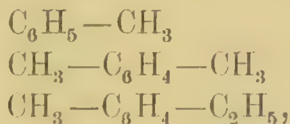
Bruylants[2]) stellte eine Hypothese der Entstehung der Pimarsäure auf. Er nimmt an, diese Säure sei durch Verbindung zweier Moleküle Terpentinöls $C_{10}H_{16}$ entstanden. In einem von diesen muß die Propylgruppe C_3H_7 durch Oxydation in Propionyl $C_3H_5O_2$ umgewandelt sein.



Er folgert aus dieser Konstitutionsformel, daß das Molekül unter der Einwirkung der Wärme sich zersetzt und freies, nicht oxydiertes Tereben liefern wird, während der oxydierte Teil $C_{10}H_{14}O_2$:



die aromatischen Kohlenwasserstoffe:



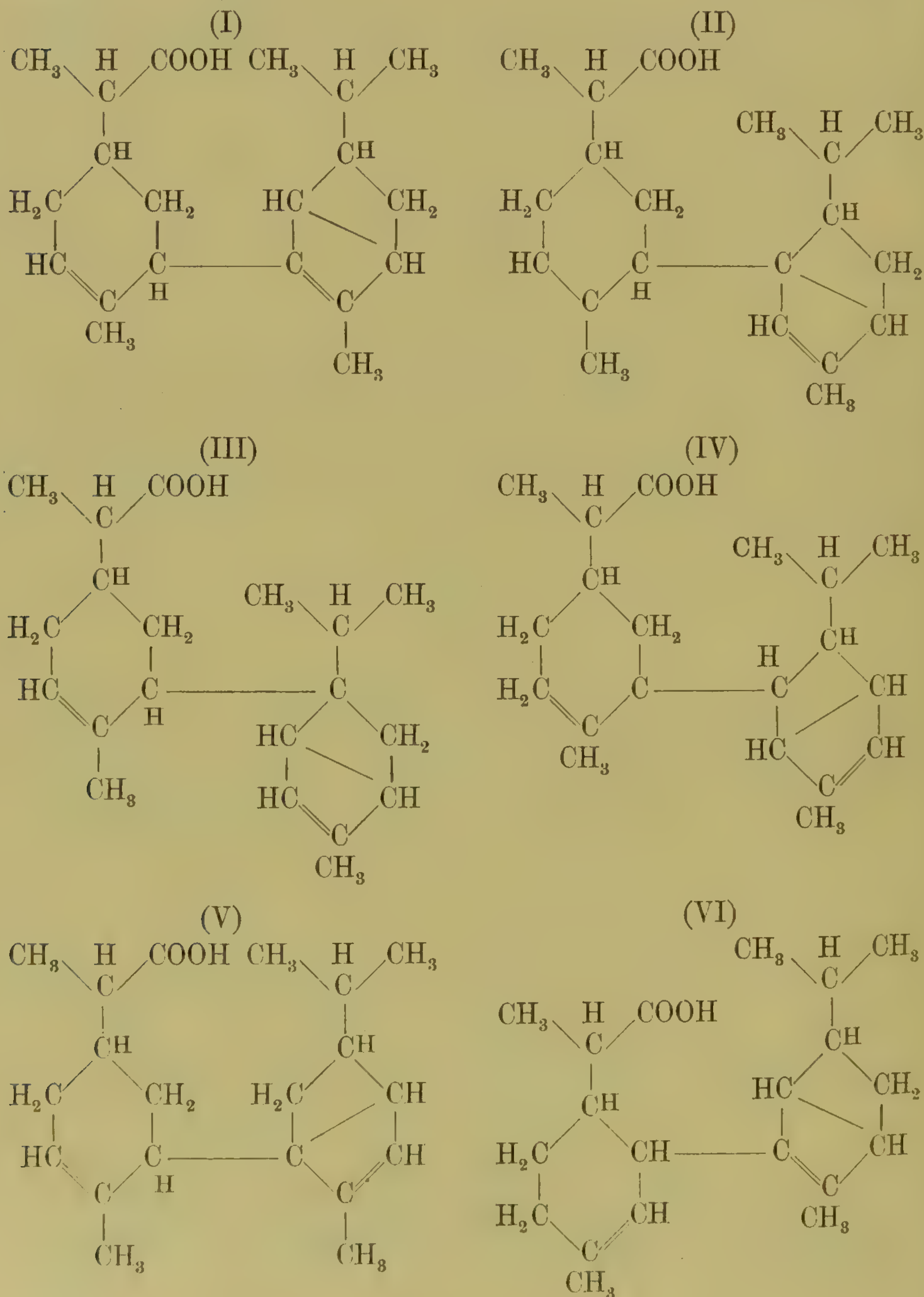
sowie Propion-, Essig- und Ameisensäure oder ihre entsprechenden Acetone geben wird.

---

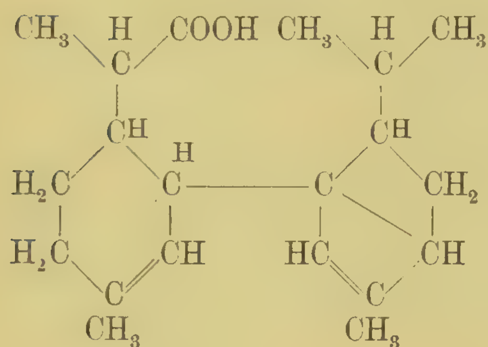
[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1901.

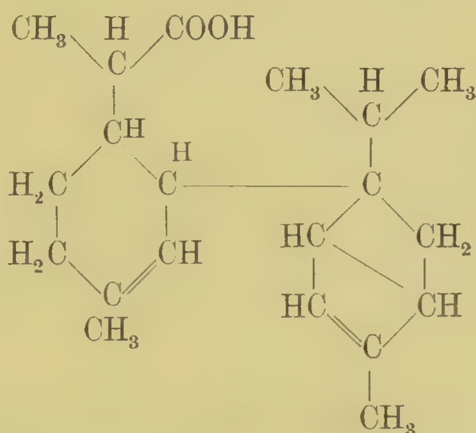
[2]) Ber. d. chem. Ges. 11, 1878, S. 447. Bull. de l'acad. roy. belg. (2) 61 u. 62.

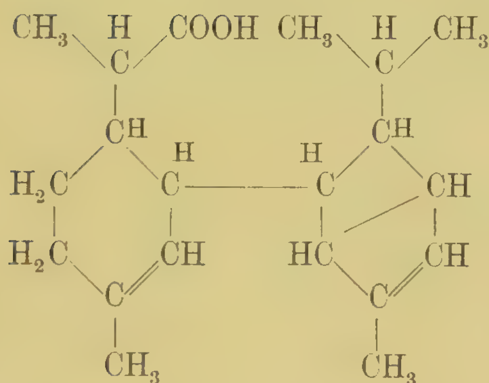
Mead und Kremers[1]) gehen von einer der Formel Bruylants ähnlichen Formel aus. Sie nehmen das Pinylradikal in dem Molekül an und legen Wallachs Pininformel zu Grunde. Sie diskutieren folgende 10 Formeln:

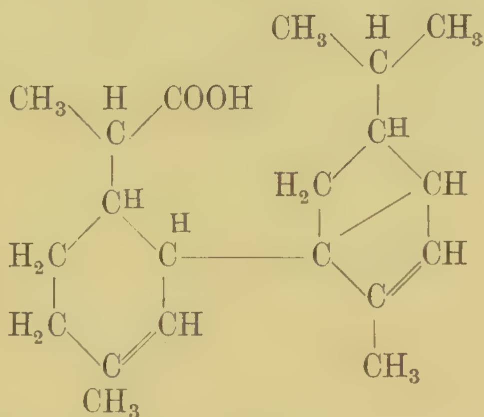


[1]) Proceed. Amer. Pharmaceut. Association 1893 (41) p. 198.



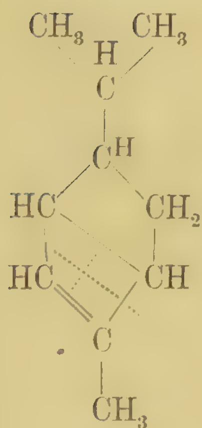




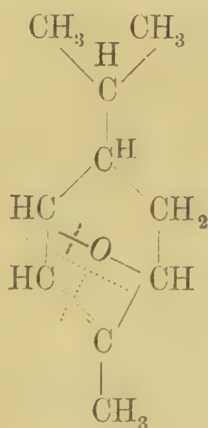


Von diesen geben sie der Formel (I) den Vorzug.

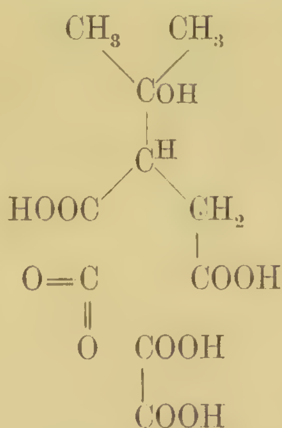
Analog von Wallachs Oxydationsgleichung:



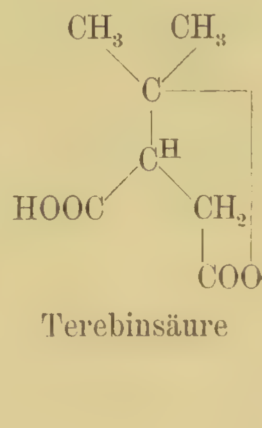
Pinen



Pinol

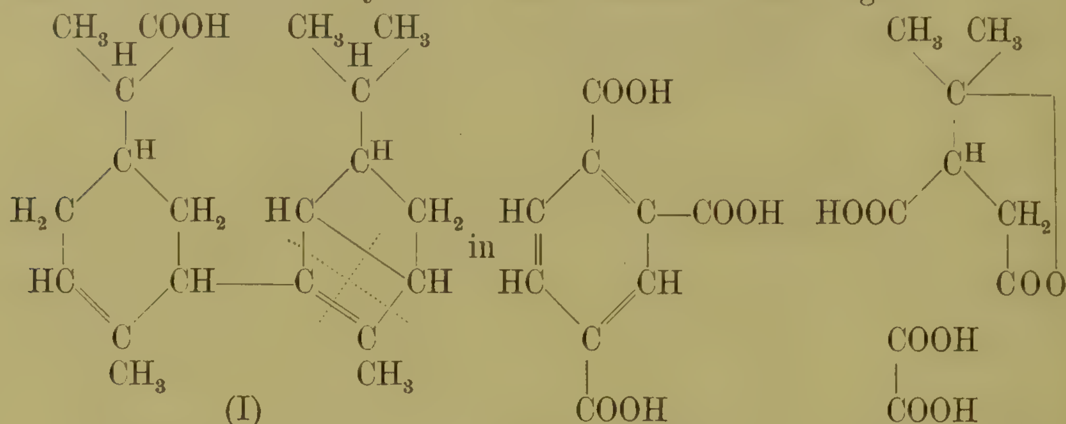


Diterebinsäure
Oxalsäure, Kohlendioxyd

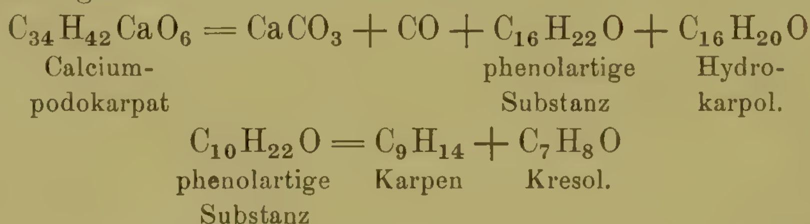


Terebinsäure

denken sie sich die Oxydation der Abietinsäure wie folgt:



Oudemans[1]) erhielt bei der Destillation der Podokarpinsäure mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$, das Mesanthren (Methylanthracen). Die trockene Destillation des Calciumpodokarpates ergab ihm einen Kohlenwasserstoff, das Karpen C_9H_{14}, das sich den Terpenen sehr analog verhielt, dann ein p-Kresol (C_7H_8O) und eine phenolartige Substanz und Hydrokarpol ($C_{16}H_{20}O$). Er denkt sich die Zersetzung etwa so:



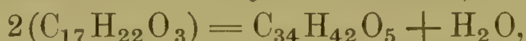
$$C_{34}H_{42}CaO_6 = CaCO_3 + CO + C_{16}H_{22}O + C_{16}H_{20}O$$

Calcium-podokarpat — phenolartige Substanz — Hydro-karpol.

$$C_{10}H_{22}O = C_9H_{14} + C_7H_8O$$

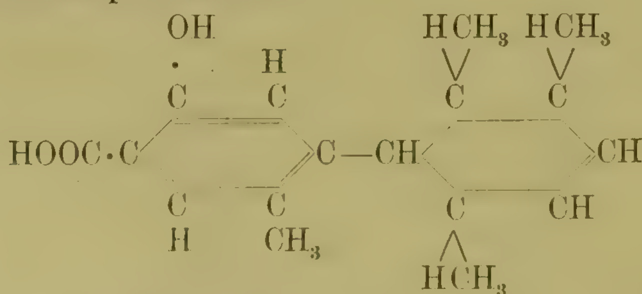
phenolartige Substanz — Karpen — Kresol.

Die trockene Destillation der reinen Podokarpinsäure verläuft in der Weise, daß zunächst ein Anhydrid entsteht,



$$2(C_{17}H_{22}O_3) = C_{34}H_{42}O_5 + H_2O,$$

und daß dieses Anhydrid bei weiterer Erhitzung zersetzt wird in CO, CO_2 und Hydrokarpol, wobei als sekundäre Produkte auftreten: Methan, Methantrol und Wasser und wahrscheinlich auch Karpen und p-Kresol. Gestützt auf diese sorgfältigen Voruntersuchungen stellt dann Oudemans als erster, der versuchte, die Konstitution einer Harzsäure aus deren Zersetzungsprodukten und Reaktionen abzuleiten, folgende Formel der Podokarpinsäure auf.

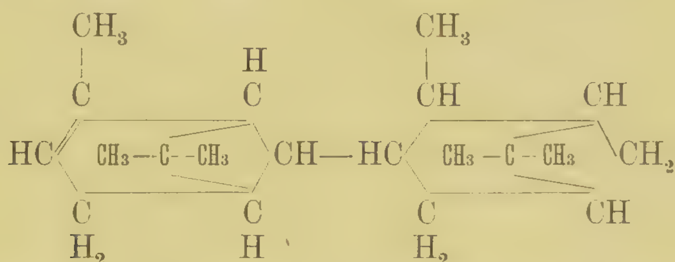


[1]) Lieb. Ann. 170 (1873) S. 213.

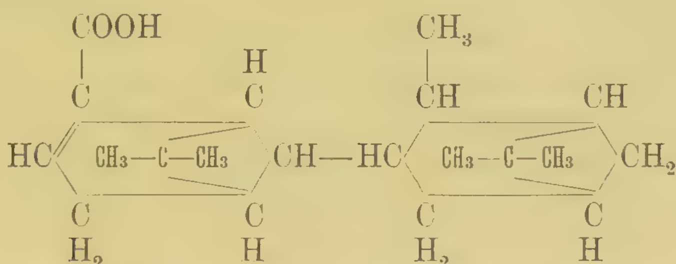
Auch andere Forscher haben ähnliche Ansichten über die Konstitution der Harzsäuren geäußert, ohne sich indes so dezidiert auszusprechen.

Bruno Bruhn[1]) geht, ohne selbst Untersuchungen anzustellen, näher auf die Vorschläge von Bischoff und Nastvogel ein und bringt seinerseits andere, die aber in vielen Beziehungen mit diesen übereinstimmen, so im Verhältnis des Kolophens zum Isosylvinsäureanhydrid, das er Sylvinsäure nennt, dann in der Vorstellung der Oxydationsvorgänge, durch Verwandeln einer Methylgruppe in eine Carboxylgruppe usw.

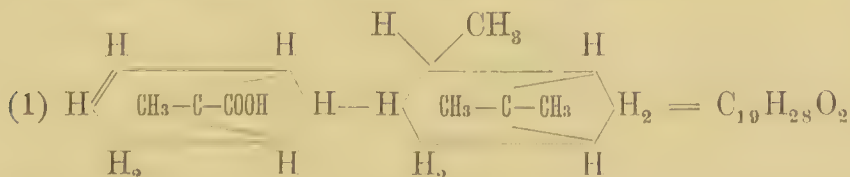
Er geht dabei aus von der Wagner-Baeyerschen Pinenformel und schreibt also das Kolophen (Dipinen):



Durch Oxydation einer Methylgruppe gelangt er zur Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$:

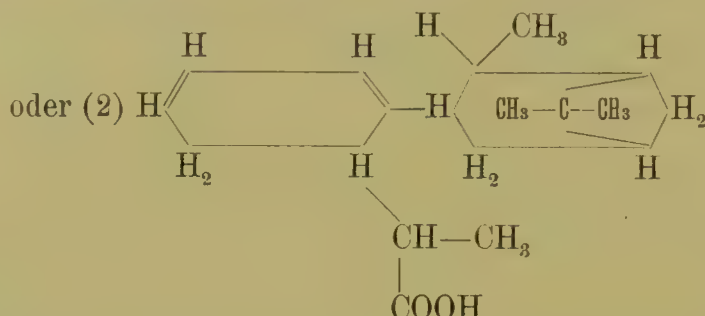


Maly hatte gefunden, daß die aus dem Kolophon isolierte kristallisierte Säure an der Luft, besonders beim Erwärmen, an Gewicht zunehme, d. h. Sauerstoff absorbierte. Darauf gründet Bruhn seine Hypothese der Entstehung der Abietinsäure. Er nimmt an, eine zweite Methylgruppe desselben der Oxydation leichter zugänglichen Ringes werde oxydiert und dabei CO_2 abgespalten.



[1]) Über Harzsäuren, Harzessenz und Harzöl. Chem.-Ztg. 1900, S. 1105.

oder (2)



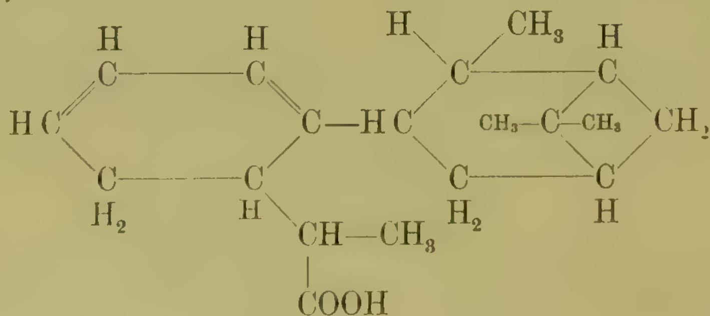
Bruhn hält letztere Formel (2) für wahrscheinlicher.

„Es sind in der Harzessenz zu erwarten und auch in mehr oder minder bestimmter Weise nachgewiesen und beschrieben: Benzolhomologe, Di-Tetra-Hexahydrobenzolhomologe, Terpene, Hydroterpene und ihre Homologen und Isomeren und zwar nicht nur der p-Reihe, sondern auch anderer, besonders der m-Reihe, mit anderen Worten ein mixtum compositum, wie es verwickelter kaum angetroffen wird".

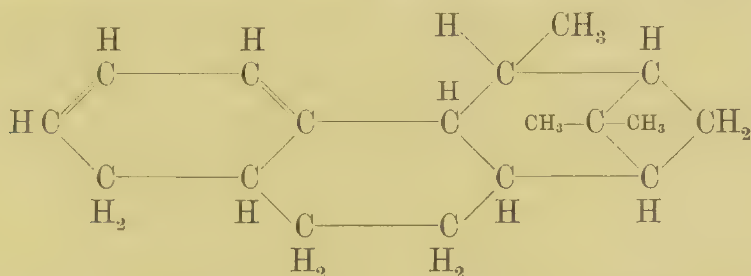
„Alle die genannten Kohlenwasserstoffe können nun außerdem noch von dem Carboxyl der Harzsäuren her O enthalten und Säuren, Aldehyde, Ketone, Ester, Alkohole usw. bilden."

Erwähnt werden in der Harzessenz Methylalkohol, Isobuttersäurealdehyd, Valeraldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Methylpropylessigsäure, Capronsäure. Säuren C_9, C_8, C_7, C_{11}, Pentin (?) Amylen (?) Heptin (?) Hepten (?) Benzol, Toluol, Xylol, Cumol mit ihren Tetrahydro- und Hexahydroderivaten, Terpene, Cymol, m-Isocymol, Hexahydrocymol, m-Äthylpropylbenzol, Pentan, Hexan, Heptan.

„Das Harzöl muß einheitlicher sein." „Es wird (außer Colophen) einen Körper enthalten, in den die Abietinsäure-Molekel leicht übergehen kann und der zugleich befähigt ist, die hohe Destillationstemperatur auszuhalten, die in den meisten Fabriken zwecks vollständiger Zersetzung sauerstoffhaltiger Gruppen noch durch einen gelinden Überdruck erhöht wird und 320—390° beträgt. Wenn aus der Formel:



CO_2 austritt, so entsteht ein Körper, der nur zwei Wasserstoffatome abzuspalten braucht, was bei der Temperatur leicht geschehen kann, um in

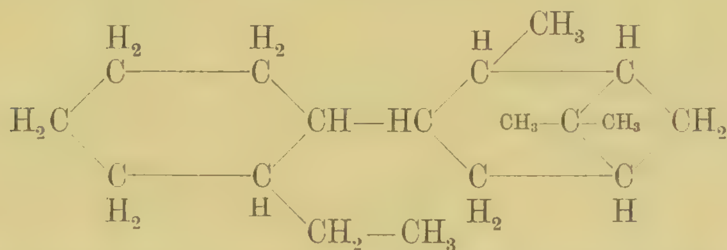


überzugehen. Die Formel $C_{18}H_{26}$ verlangt: $C = 89.25$, $H = 10.75$, Molekulargewicht = 242. Es fanden für Harzöl

Kelbe[1]		Kraemer und Spilker[2]	Molekulargewicht
C = 87.93	87.77	88.93 %	241
H = 10.79	10.78	10.97 %	

Kommt dem Harzöl diese Formel zu, so ist es ein Derivat des Phenanthrens. Und in der Tat, wenn man das Harzöl im Autoklaven auf etwa 450° erhitzt und dann langsam destillieren läßt, so erhält man, nachdem etwa die Hälfte übergegangen ist, große Mengen kristallinischer Kohlenwasserstoffe, die sich als Phenanthren und Methylphenanthren erkennen lassen. Dann liefert Harzöl beim Kochen mit Schwefel Reten. Es würde also als ein Gemisch von wenig Colophen mit viel Octohydroreten zu betrachten sein."

Bruhn gibt dem Fichtelit die Formel:



Der mittlere Ring ist hier also offen. Vom Reten kann man aber zu einem solchen Körper nicht gelangen.

Die Bruhnsche Abhandlung ist, wenn auch rein theoretischer Natur, für uns interessant. Indem er durch Überlegung, wir durch Untersuchung zu demselben Endziele gelangen, reichen sich beide Vorstellungen die Hand, und das Resultat erhärtet noch mehr den von mir proponierten Dreierring für die Harzsäuren.

Fahrion[3]) kalkuliert, daß, da Pinen beim Erhitzen mit Jod in Cymol übergeht, auch die Sylvinsäure zwei, teilweise hydrierte Benzolringe, zwei Methylgruppen und zu letzteren in p-Stellung zwei Seiten-

[1]) Ber. d. chem. Ges. 13 (1880), 888.

[2]) Ebenda 32 (1899), 3614.

[3]) Zeitschr. für angewandte Chemie, 1901, S. 1208.

ketten mit dem Kern C_3 enthalte, nur mit der Abänderung, daß in einer der vier Seitenketten eine Methyl- zur Carboxylgruppe oxydiert ist. Die Stellung dieser Gruppen zueinander nimmt er als p an. Im ferneren glaubt er, daß die Sylvinsäure zwei Doppelbindungen hat.

Im Jahre 1903 glaubte Kraemer,[1]) der Harzöl für ein Hydroreten hält — auch Kelbe und Bamberger und Straßer nehmen Hydroretene im Harzöl an — die Abietinsäure als Dekahydroretencarboxylsäure ansprechen zu dürfen[2]) und im gleichen Jahre teilte dann Vesterberg[2]) mit, daß er durch Behandeln der Abietinsäure mit Schwefel 8—10 % Reten erhalten habe. Er indentifizierte es durch Schmelzpunkt (98—99 °), das Pikrat und das bei der Oxydation entstehende Retenchinon, und bemerkt:

„Man dürfte also berechtigt sein, in der Abietinsäure wenigstens eine der Muttersubstanzen des Retens zu erblicken und zwar sowohl des natürlichen Retens als des im Nadelholzteer vorkommenden."

Easterfield und Bagley[3]) berichteten 1904 ebenfalls über Versuche, die sie zur Aufklärung der Konstitution der Abietinsäure angestellt.

Sie fanden, daß die Coniferenharzsäuren besonders dadurch ausgezeichnet sind, daß sie den Charakter carbocyclischer Verbindungen besitzen, geschmolzen O absorbieren, in essigsaurer Lösung leicht Nitroderivate geben, mit HCl in alkoholischer Lösung keine Ester bilden und mit HI Kohlenwasserstoffe (Diterpene) liefern.

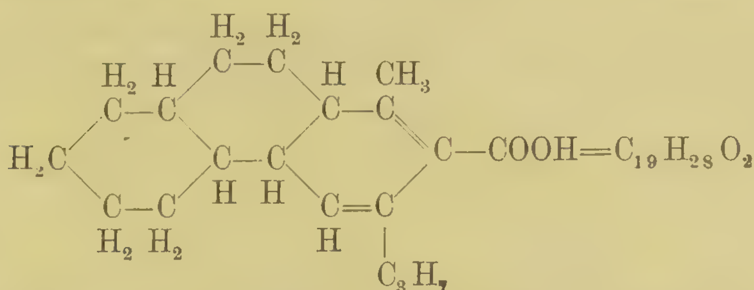
Abietinsäure liefert mit Jodwasserstoff einen Kohlenwasserstoff, den die Autoren, da der Name Kolophen für die Kondensationsprodukte aus Terpentinöl angewendet wurde, Abieten nennen. Er ist wohl identisch mit Devilles Kolophen, nicht identisch mit dem durch Polymerisation des Terpentinöles mit Schwefelsäure erhaltenem Körper. Sie gaben ihm die Formel $C_{18}H_{28}$. Spezifisches Gewicht und Refraktionsindex stimmen mit denen des Diterebentyls Renards ($C_{20}H_{30}$) überein und auch Kraemer und Spilkers durch Destillation von Kolophonium unter Druck erhaltener Kohlenwasserstoff ($C_{18}H_{28}$) wird wohl Abieten gewesen sein. Sie halten das Abieten für ein Dekahydroreten und die Abietinsäure für eine Abietenkarbonsäure. Sie machten es denn auch sehr wahrscheinlich, daß Abietinsäure in der Tat eine Monokarbonsäure ist. Bei der Oxydation erhielten sie Trimellitsäure und Isophtalsäure. Sie geben der Abietinsäure die Formel:

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 36 (1903), S. 647.

[2]) Reten aus Abietinsäure. Ber. d. chem. Ges. 1903, S. 4200.

[3]) Journ. chem. soc. 85 (1904), S. 1238.



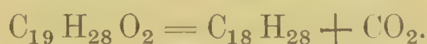
Sie nehmen also an, daß C_3H_7 zu CH_3 in m-Stellung stehe — gestützt auf die Angabe von Kelbe, daß Harzspiritus m-Cymen enthalte. Sie halten Abietinsäure nicht für ein Oxydationsprodukt eines Terpens; was ja auch meiner Ansicht entspricht. Pimarsäure betrachten sie als homolog der Abietinsäure.

Sie bringen zu einander in Beziehung:

Rimusäure = $C_{16}H_{20}O_3$ = Oxymethylphenanthrenkarbonsäure + 4 H_2
Podokarpinsäure = $C_{17}H_{22}O_3$ = Oxydimethylphenanthrenkarbonsäure + 4 H_2
Abietinsäure = $C_{19}H_{28}O_2$ = Methylisopropylphenanthrenkarbonsäure + 5 H_2
Pimarsäure = $C_{20}H_{30}O_2$ = Dimethylisopropylphenanthrenkarbonsäure + 5 H_2.

Sie leiten also, ebenso wie ich, die Coniferenharzsäuren vom gleichen Kerne ab.

Kolophonium unter vermindertem Drucke destilliert, liefert Abietinsäure (Schmelzpunkt 160—165 °), nicht Isosilvinsäureanhydrid (Bischoff und Nastvogel), mit überhitztem Dampf destilliert,[1]) erhält man ebenfalls Abietinsäure daneben aber Abieten.



$$C_{19}H_{28}O_2 = C_{18}H_{28} + CO_2.$$

Mit Schwefel destilliert liefert Abieten Reten.

Wird Abietinsäure mit Eisenfeilspänen destilliert, so erhält man nach der Reinigung aus dem bei 247—250 ° (82 mm) siedendem Anteile Abieten (Gefunden: C = 88.3 H = 11.7). Derselbe Körper entsteht bei der Destillation des Kolophoniums aus einer Eisenretorte und kann aus dem Anteile vom Siedepunkte 250—253 ° (85 mm) isoliert werden. $\alpha(D) = 92.9$ °. Abieten absorbiert schnell O aus der Luft und wird dick. Es ist offenbar ein wichtiger Bestandteil des Harzöles.

Schwalbe[2]) fand, daß Kolophonium schon bei 120—130 ° Kohlensäure abgibt.

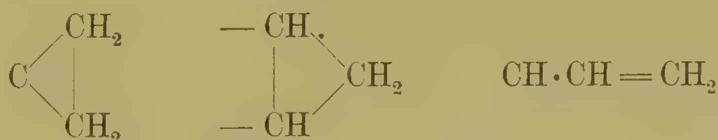
---

[1]) Das Patent von Hunter und Pochin vom Jahre 1858 beschreibt eine Darstellung von Harzsäuren durch Destillation mit überhitztem Dampf.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 18. S. 47.

In neuester Zeit (1905) hat dann auch W. Schultze[1]) beim Behandeln des „gesättigten raffinierten Harzöles" vom Siedepunkt 178—210° (11—12 mm) mit Schwefel Reten erhalten.

Endlich hat A. Endemann[2]) die Konstitution der Abietinsäure aufzuklären gesucht. Er hält es für zweifelhaft, ob der dritte Ring im Phenanthren ursprünglich im Harz vorhanden war, oder sich erst beim Erhitzen mit Schwefel aus 2 aliphatischen Seitenketten bilde. Er folgert daraus, daß beim Erhitzen von Abietinsäure mit Essigsäure im Rohr ein Öl entsteht, das nach Entfernung von überschüssigem Anhydrid und Essigsäure beim Verseifen mit alkoholischem Kali und Destillation mit Phosphorsäure und Wasserdampf, die einem Molekül entsprechende Menge Essigsäure gibt, daß die Abietinsäure eine COOHgruppe enthalte. Endemann erhielt bei der Oxydation der Abietinsäure in stark verdünnter schwefelsaurer Lösung zwei Säuren, die durch Benzol getrennt werden konnten. Die schwerer lösliche ist eine kristallinische zweibasiche Säure $C_{16}H_{24}O_4$ vom Schmelzpunkt 111—113°. Sie soll aus Abietinsäure durch Eliminierung der Gruppe C_3H_4 und Addition von O_2 entstehen. Die leichter lösliche ist eine amorphe einbasische Säure $C_{16}H_{24}O_3$ Schmelzpunkt 188°, die eine COH-Gruppe enthält. Aus diesen Ergebnissen schließt Endemann, daß die Abietinsäure eine Seitenkette $C_4H_5 = CH \cdot C_3H_4$ enthält. Für diese sind drei Gruppierungen möglich.



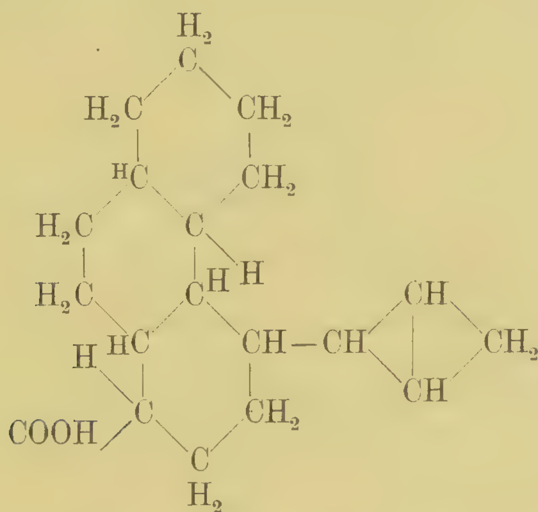
Er nimmt an, daß im käuflichen Kolophonium alle drei Gruppierungen vorkommen.

Bei seinen Oxydationsversuchen erhielt Endemann aus den Mutterlaugen obiger Säuren Malonsäure. Er nimmt daher an, daß die Abietinsäure die Gruppe $\begin{matrix}-CH \\ | \\ -CH\end{matrix}\!\!> CH_2$ enthalte. Bei analogen Versuchen mit Kolophonium erhielt er neben Malonsäure eine flüchtige Säure, die wahrscheinlich Akrylsäure ist. Er hält es für möglich, daß im Rohharz vorwiegend die Gruppe $CH \cdot CH = CH_2$ enthalten ist, die bei der Oxydation Akrylsäure gibt und daß bei der Terpentinöl-

[1]) Dissertation Straßburg 1905.

[2]) Amer. Chem. Journ. 33 (1905), p. 523. Nach Chem. Centralbl. 1905, II, S. 251.

destillation eine Kondensation zu der Malonsäure liefernden Gruppe stattfindet. Er gibt der Abietinsäure (falls sie als Retenderivat aufgefaßt wird) die Formel:



Sie wäre demnach ein Derivat eines vollkommen hydrierten Phenanthrens, bei dem ein H durch COOH, ein anderes durch die Gruppe C_4H_5 ersetzt ist. Die beiden bei der Oxydation gebildeten Säuren würden dann Tetradekahydrophenanthralkarbonsäure = $C_{16}H_{24}O_3$ und Tetradekahydrophenanthrendikarbonsäure = $C_{16}H_{24}O_4$ darstellen.

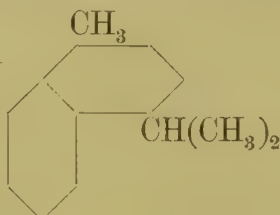
So wie die Sachen jetzt liegen, hat also meine Hypothese, daß sich die Harzsäuren der Coniferen, speziell die Abietinsäure von einem hydrierten Reten ableiten lassen, das meiste für sich. Eine bestimmte Formel läßt sich jedoch z. Z. noch nicht für diese Säuren aufstellen.

Daß die Harzsäuren der Coniferen und auch einige andere Harzprodukte, wie Amyrin, Gurjuresinol, Benzoresinol, die Copaivasäuren zu den Cholesterinen Beziehungen zeigen, ist durch zahlreiche Reaktionen von uns festgestellt worden. Dadurch, daß jeder im Berner pharmazeutischen Institut isolierte Harzkörper mit den Cholesterinreagentien geprüft wurde,[1]) konnte festgestellt werden, daß in der Tat vielfach gleiche oder doch ähnliche Reaktionen, wie mit dem Phytosterin und Cholesterin erhalten werden können. Es darf also wohl angenommen werden, daß beide Körperklassen den gleichen oder einen ähnlichen Kern enthalten werden. In der Tat ist ja bereits

[1]) Vgl. die No. 31—50 der Unters. über die Sekrete im Arch. d. Pharm. sowie den Anhang zum chem. Teil dieses Buches.

schon von anderer Seite[1]) das Cholesterin zu den Terpenen und damit indirekt zu den Retenharzsäuren in Beziehung gebracht worden.

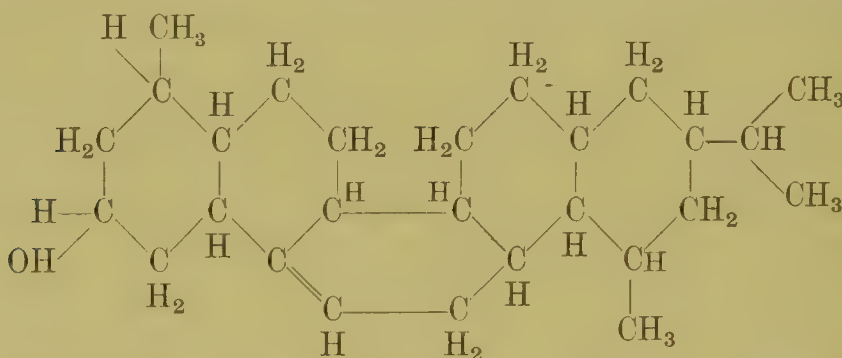
Vielleicht leitet sich also auch das Cholesterilen $C_{26}H_{42}$ vom Reten oder einem einfacheren Körper der Formel



also einem Terpenderivate ab.

Liebermann und Hallers Cholestol (Oxychinoterpen), Vesterbergs Amyrilene tragen ja ebenso wie das Cholesterilen, das Kolophen und Kolophenhydrür den Charakter von Polyterpenen oder Derivaten derselben.

Die Beziehungen der Coniferenharzsäuren, die den Retenkern enthalten, zu dem Cholesterin treten am besten zu Tage, wenn man die neuerdings von Stein[2]) vorgeschlagene Konstitutionsformel des Cholesterins, die sich von einem reduzierten Picen ableitet, betrachtet:



Diese Formel trägt aber zunächst den Charakter einer Hypothese. Andere Forscher haben andere Formeln aufgestellt.[3])

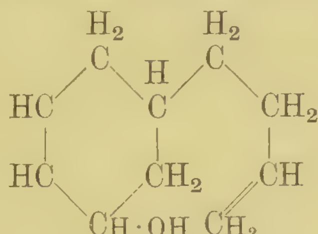
Windaus z. B. hat neuerdings[4]) für das Cholesterin folgende Formel vorgeschlagen:

[1]) Liebermann, Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) S. 1808; Walitzky, J. d. russ. chem. Ges. 8, S. 235; ferner bemerkt Beilstein (nach Weyl): α-Cholesterilen, α- und β-Cholesteron, Kampfer und Terpentinöl geben mit HCl und $FeCl_3$ dieselbe Reaktion wie Cholesterin.

[2]) G. Stein, Über Cholesterin, Dissert. Freiburg 1905. Vgl. auch Windaus Habilitationsschrift 1903.

[3]) Z. B. Pickart und Yates, Proc. 19, p. 147.

[4]) Über Cholesterin VII. Ber. d. chem. Ges. 1906. S. 2249.



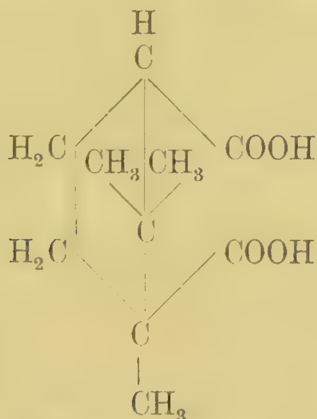
Diese Formel zeigt keine Beziehungen zu der Pinenformel.

An dieser Stelle darf auch nicht unerwähnt bleiben, daß es uns bei vielen Coniferenharzen geglückt ist, Bernsteinsäure unter den Produkten der trockenen Destillation aufzufinden (z. B. beim Straßburger Terpentin, Lärchenterpentin). Ob dieser Befund in irgend einer Beziehung zu dem Vorkommen von Bernsteinsäure im Bernstein steht, läßt sich z. Z. noch nicht sagen.

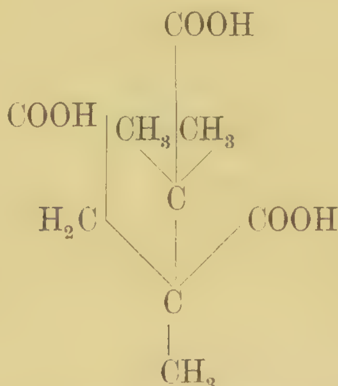
Aus pflanzenphysiologischen Gründen erscheint es mir viel wahrscheinlicher, daß die keiner Pflanze fehlenden, als normale Bestandteile des Plasmas zu betrachtenden Phytosterine die Muttersubstanzen der Coniferenharzsäuren sind, als die Gerbstoffe, deren Beziehungen zu den Harzsäuren entferntere sind.

Immerhin bestehen auch hier Beziehungen. Wenigstens bei den gerbstoffartigen Substanzen, die in den Harzkörpern aufgefunden wurden und die Resinotannole genannt wurden.

Behandelt man nämlich das Galbaresinotannol mit Salpetersäure, so erhält man[1]) weder Pikrinsäure noch Styphninsäure, sondern Kampfersäure und Kamphoronsäure:



Kamphersäure.



Kamphoronsäure.

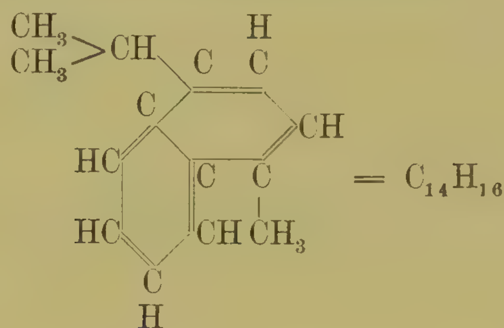
zwei Körper, die sich sehr leicht zu den Terpenen in Beziehung setzen lassen.

Andererseits liefern andere Resinotannole, wie das Toluresinotannol, Peruresinotannol, Asaresinotannol bei gleicher Behandlung neben Oxal-

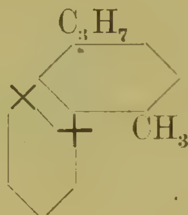
[1]) Tschirch und Conrady, Arch. d. Ph. 1894.

säure Pikrinsäure — die Resinotannole des Akaroid gehen fast glatt in Pikrinsäure über — oder Trinitroresorcin (Styphninsäure), wie z. B. das Ammoresinotannol.

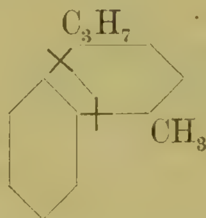
Man könnte nun hier an eine ähnliche Spaltung denken, wie sie oben bei der Abietinsäure angenommen wurde und den Resinotannolen einen Kern zu Grunde legen, der sich aus einem Benzolkern einerseits und aus einem Terpenkern andererseits aufbaut:



Die Spaltung würde alsdann beim Galbaresinotannol im Benzolkern erfolgen, der abgesprengt und dessen Reste zu CO_2 und H_2O oxydiert würden:



Der abgesprengte Terpenkern würde dann gleichfalls weiter oxydiert, zunächst zu Kampfersäure, dann zu Kamphoronsäure. Bei den übrigen Resinotannolen dagegen könnten wir die Spaltung als im Terpenkerne erfolgend annehmen:



während der Benzolkern, an dem wir ja ein oder mehrere Hydroxyle annehmen müssen — die Resinotannole tragen den Charakter von Phenolen — zu Pikrinsäure resp. Styphninsäure nitriert würde.

Ein solcher Kern müßte unter gewissen Bedingungen bei der Zinkstaubdestillation Naphtalin liefern. Und in der Tat konnte dasselbe unter den Produkten der Zinkstaubdestillation des Toluresinotannols und der Tannole des Acaroids nachgewiesen werden.

Noch wissen wir ja immer noch nicht, warum die Harze eine so natürliche Körperklasse bilden, obwohl sie so außerordentlich verschiedene Verbindungen enthalten. Vielleicht läßt sich aber über Terpene und Cholesterine hin eine Brücke schlagen zwischen den Resinolsäureharzen einerseits und den Tannolharzen andererseits, die jetzt noch ziemlich unvermittelt nebeneinander stehen.

b) Recent-fossile Coniferenharze.

Agatho-Copale.

1. Kaurie-Copal.

Von dem neuseeländischen Copal unterscheidet man[1]) drei Sorten: den fossilen (besser wohl recent-fossilen), den ältesten und härtesten, der in den Kauriwäldern gegraben wird, dann den sogen. Buschcopal und endlich den von den lebenden Kaurifichten abgezapften recenten. Der größte Teil des in Neuseeland gewonnenen Copals ist recent-fossil und wird in Gegenden gefunden, in denen heute kaum eine Spur von Kaurifichten zu finden ist. Über sein Alter gehen die Ansichten auseinander; jedenfalls deutet aber der Umstand, daß er in zwei, drei oder gar vier übereinander geschichteten Lagen vorkommt, auf große Verschiedenheit im Alter hin. Der beste Copal wird in den beiden obersten Lagen in trockenen hohen Gegenden gefunden. Weniger gut ist der in sumpfigen Niederungen gefundene.

Die Gewinnung des fossilen Copals geschieht durch Graben. Als einziges Hilfsmittel wird dabei neben Schaufel und Hacke ein 1—3 m langes speerartiges Werkzeug verwendet, mit dem der Copalgräber in den Boden so lange sticht, bis er auf Harzstücke stößt, die er dann ausgräbt. Jetzt wird der Boden oft bis auf 3 m Tiefe umgegraben. Im Sumpflande zieht man die mit dem Speere aufgefundenen Stücke mit einem Haken heraus (Sumpfcopal). Der Vorrat an Copal im Boden wird voraussichtlich nach 20—25 Jahren erschöpft sein.

Der Buschcopal findet sich ebenfalls im Boden, aber meist zwischen den Wurzelästen der Kaurifichte, wohin er vom Baum geflossen ist. Der gegrabene Copal wird an Ort und Stelle durch Schaben von der Verwitterungsschicht befreit, bisweilen dann vor dem Verkauf nochmals geschabt (rescraped).

---

[1]) Vgl. H. Vogel, Die Copalgewinnung in Neuseeland. Techn. Mitth. f. d. Malerei 22, Nr. 13; Griffin, the Kaurie Gum of New Zealand Pharm. Journ. Transact. 1881, p. 989; Gellally, Kaurie Resin Bot. Jahresb. 1887, II, S. 501.

Das recente Harz der lebenden Bäume wird neuerdings, nachdem die Regierung die Erlaubnis gegeben, ebenfalls gewonnen. Man verwundet die Bäume.

Der neuseeländische Copal wird von Aukland verschifft. Der Export ist beträchtlich, ca. 9500 t jährlich. Die Copalgräberei ist jetzt gesetzlich geregelt.

Die Kaurie (Cowrie, Cowdee) - Copale gelangen besonders aus Neuseeland aber auch aus Neucaledonien zu uns.

Die Kauriefichte Neuseelands (Yellow pine) ist Dammara[1]) australis. Sie findet sich im Nordwesten der Nordinsel (34.5 – 37.5° S.B).[2]) Das recente, aus Stämmen und Zweigen ausfließende, sich am Boden ansammelnde Harz ist nicht Gegenstand des Handels, sondern Kaumittel der Eingeborenen. Zum Export gelangt fast nur das recent-fossile, im Boden einige Fuß unter der Oberfläche oft in zentnerschweren[3]) Klumpen sich findende Harz.

Die Kauriefichte Neucaledoniens ist die besonders in den Gebirgen Kanalas in Nordostcaledonien vorkommende Dammara ovata.

Das spezifische Gewicht des neuseeländischen Kaurie-Copals ist 1.109, das des neucaledonischen 1.115.[4])

Die Kaurie-Copale pflegen mit einer Verwitterungsschicht bedeckt zu sein. Doch kommen sie selten oder niemals in rohem Zustande in den Handel, sondern vorbehandelt, entweder geschält oder gewaschen. Das Schälen geschieht durch Abschaben der Kruste mit einem scharfen Instrumente, das Waschen durch Kochen mit Soda oder Potaschelösung, durch welches die Außenschicht zerstört wird.

Chemisch untersucht wurde der Kauri-Kopal von Muir[5]), Hirschsohn[6]) Rheindorff und Wallach[7]) und Thomson.[8]) Ob sich die Untersuchungen von Dulk[9]) auf dies Produkt beziehen, ist zweifelhaft. Hirschsohn prüfte besonders die Löslichkeitsverhältnisse u. die Reaktionen. Muir erhielt bei der trockenen Destillation ein zwischen 155 und 165° siedendes Öl der Formel $C_{10}H_{20}O_7$. Rheindorff u. Wallach

[1]) Dammara alba und D. robusta sind in meinen Indischen Heil- und Nutzpflanzen Taf. 77—79 abgebildet.

[2]) Hochstetter, Neuseeland 1863, Griffin the Kaurie Gum of New Zealand Ph. Journ. 1881, 989.

[3]) Flückiger sah auf der Pariser Ausstellung 1878 einen Klumpen von 120 Pfund (Arch. d. Ph. 1879).

[4]) Wiesner, Rohstoffe 1900, 283.

[5]) Ber. d. chem. Ges. 7 (1874) 827.

[6]) Arch. d. Ph. 1877.

[7]) Lieb. Ann. 271, 309.

[8]) Ebenda 47.

[9]) Pharm. Centralbl. 1847, 917.

erhielten bei der trockenen Destillation einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$, den sie als Pinen erkannten. Thomson gibt dem Gesamtharzprodukt die Formel $C_{40}H_{62}O_6$. Aus der alkoholischen Lösung kristallisierte Dammarsäure $= C_{40}H_{62}O_7$. Er gibt derselben die Formel $C_{40}H_{60} < {}^{H_2}_{O} O_6$, abgeleitet vom Roseschen Radikal: $C_{40}H_{60} < {}^{H_2}_{H_2}$ Bei zahlreichen Handelsmustern bestimmte Worstall, Säure- und Jodzahl.[1])

Der Handel unterscheidet folgende Sorten: Kaurie-Copal hell, K.-C. braun, K.-C. dunkel, K.-Buschcopal, K.-C. extrafein hell, K.-C. extrafein braun, K.-C. $^1/_1$ geschält, K.-C. hell aus Sidney, K.-C. braun $^3/_4$ geschält, K.-C. 25 % abdestilliert, K.-C. weiß und recent, K.-C. naturell, ungewaschen, K.-C. naturell und fossil-naturell.

Den Kaurie-Copal habe ich mit Herrn B. Niederstadt untersucht.[2]) Das Handelsmuster war garantiert echter recent-fossiler Kaurie-Buschcopal aus Neuseeland, der von der äußeren Verwitterungsschicht befreit war. Die Farbe der sehr unregelmäßigen Stücke variierte zwischen bernsteingelb und braun, der Bruch war muschelig, glänzend, der Geruch intensiv balsamisch, der Schmelzp. des über H_2SO_4 getrockneten Harzes lag bei 110°—175°. In 80 % Chloralhydrat, Alkohol, Äther und Essigäther löst er sich vollkommen, in Petroläther, Chloroform, Toluol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff nur zum Teil, Soda und Kalihydrat lösen nur wenig.

Konstanten: Säurezahl	direkt	103.6—106.4	Es besteht also kein wesentlicher Unterschied zwischen Sz. u. Vz.
„	indirekt	106.4—112.0	
Verseifungszahl	kalt	112. —117.6	
„	heiß	112. —117.6	

Jodzahl = 45.72 (Mittel aus 3 Bestimmungen)

Auch die außerordentlich langsam durchgeführte trockene Destillation — die Operation erforderte 18 Tage — lieferte keine Bernsteinsäure.

Durch wiederholtes Extrahieren des Copals mit heißem Wasser ließ sich ein Bitterstoff extrahieren.

Die ätherische Lösung von 2 Kilo Kaurie-Buschcopal wurde nacheinander mit 1 % Ammonkarbonat, Natriumkarbonat und Natriumhydrat ausgeschüttelt.

Die Ausschüttelung mit Ammonkarbonat wurde mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Säure aus Äthyl-Methylalkohol kristallisiert. Durch zwölfmal wiederholtes Umkristallisieren wurde schließlich eine in wetzsteinförmigen Kristallen kristallisierende Säure erhalten, die scharf bei 192° schmolz. Diese Säure wurde Kaurinsäure genannt.

[1]) Some chem. constants of fossil resins Am. chem. soc. 25 (1903), p. 860.

[2]) Tschirch u. Niederstadt, Über den neuseeländischen Kauri-Busch Copal von Dammara australis. Arch. d. Ph. 239 (1902), S. 145.

Sie löst sich in den üblichen Harzlösungsmitteln, in Petroläther sehr schwer. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer und zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von + 51.66 °.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$
C = 71.95	71.43 %
H = 9.25	9.52 %

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab als Mittel aus sechs Bestimmungen 170. $C_{10}H_{16}O_2$ verlangt 168.

Konstanten:	Säurezahl	direkt	330.4	Es besteht also kein wesentlicher Unterschied zwischen Sz. und Vz.
	„	indirekt	333.2	
	Verseifungszahl	kalt	331.8	
	„	heiß	334.6	
	Jodzahl		75.76	

1 g Säure braucht 11.85 ccm $^n/_2$ KOH = 0.2310 K. = 23.10 % K zur Salzbildung. $C_{10}H_{16}O_2$ verlangt für $C_{10}H_{15}KO_2$: 23.21 K. Die Säure ist einbasisch.

1 g Säure braucht 59.65 ccm $^n/_{10}$ J. Es wird also ein Atom Jod addiert.

Das Kaliumsalz wurde durch Auflösen der Säure in verdünnter KOH und Abscheiden durch hinzugesetzte Kalistücke erhalten. Es scheidet sich quantitativ ab und kann aus Äthylalkokol umkristallisiert werden. Es wird dann in Nadeln erhalten.

Das Salz lieferte 18.9 % K. $C_{10}H_{15}KO_2$ verlangt 18.93 % K.

Das Bleisalz wurde durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleiacetat erhalten.

Das Salz lieferte 38.10 % P. $(C_{10}H_{15}O_2)_2$ Pb verlangt 38.03 %.

Die Hauptmenge der Harzsäuren geht an Soda, 40—50 % der Droge. Zur Erschöpfung der Lösung waren 146 Ausschüttelungen erforderlich. Bleiacetat zerlegt die abgeschiedene Säure in zwei Säuren: α-Kaurolsäure und β-Kaurolsäure. Die Lösungen beider Säuren reagieren sauer und sind optisch inaktiv.

Die durch Blei ausfällbare α-Kaurolsäure sintert bei 75 ° zusammen und schmilzt bei 81—83 °.

Die durch Blei nicht ausfällbare β-Kaurolsäure sintert bei 78 ° und schmilzt bei 85—87 °.

Die Analyse ergab:

α-Kaurolsäure (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_2$	β-Kaurolsäure (Mittel aus 4 Analysen)
C = 73.41	73.47 %	73.27
H = 10.14	10.20 %	10.11

Säurezahl	direkt 278.6—280.	. . . .	277.2—280
„	indirekt 277.2—282.8	. . . .	277.2—282.8
Verseifungszahl	kalt 278.6—280	. . . .	280 —285.6
„	heiß 280. —282.8	. . . .	280 —285.6
Jodaddition	64.43 % . . .	$C_{12}H_{20}O_2J$ verlangt 64.79 % . . .	64.43 % J.

Die Kaurolsäuren sind einbasische Säuren und addieren ein Atom Jod.

Bei diesem Harzprodukte ging auch ein Anteil an 1 % Kalihydrat. Es betrug 20—22 % des Rohproduktes. Es waren zur Erschöpfung 116 Ausschüttelungen erforderlich. Die Lösungen des so erhaltenen Körpers reagierten aber neutral. Die Substanz ließ sich in einen durch Bleiacetat fällbaren und einen durch Bleiacetat nicht fällbaren Anteil trennen.

Der durch Blei fällbare Anteil wurde Kaurinolsäure genannt. Sie löst sich in den üblichen Lösungsmitteln, auch etwas in Petroläther. Sie beginnt bei 125° zu sintern und schmilzt bei 128—130°.

Die Analyse ergab:

(Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{17}H_{34}O_2$
C = 75.93	75.56 %
H = 12.48	12.59 %

Sie gibt nur Säurezahlen und keine Verseifungszahlen und bildet ein Monokaliumsalz.

Der durch Blei nicht fällbare Anteil wurde Kauronolsäure genannt. Sie sintert bei 80° zusammen und schmilzt bei 86—89°.

Das Kauroresen war nicht in fester analysenreiner Form zu erhalten. Es blieb stets als ein zäher Körper, der schon bei 63° schmolz zurück. Die Ausbeute betrug ca. 12 % der Droge.

Das sehr angenehm (nach Zitronen und Melisse) riechende ätherische Öl zeigte ein spezifisches Gewicht = 0,835. Die Hauptmenge geht bei 156—160° über. Aus dem Öle schied sich nach einiger Zeit ein Körper in langen, feinen Nadeln ab. Diese Nadeln wurden wiederholt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie schmolzen bei 168°.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_2$
C = 69.41	69.23 %
H = 10.26	10.26 %

2. Manila-Copal.

Manila-Copal wird von den Philippinen (Luzon), von den Sundainseln (Java, Sumatra, Borneo, Celebes) und von den Molukken

(Amboina, Ternate) in den Handel gebracht. Er trägt bisweilen auch die Namen Indischer-, Philippinen- oder Borneo-Copal.

Er steht in der Härteskala der Copale[1]) ziemlich tief unten und wird zu den mittelharten Copalen gerechnet. Er ritzt Gips und ist etwa gleichhart wie Steinsalz.

Die Stammpflanze ist durch Wiesner festgestellt worden.[2]) Er erkannte, daß es nicht Vateria indica L., die man bisher fast allgemein als die Stammpflanze betrachtet hatte, sein kann, da diese nur auf dem indischen Festlande vorkommt und in den Gegenden, aus denen der Manila-Copal exportiert wird, fehlt, daß dagegen alles dafür spricht, daß Dammara orientalis die Stammpflanze ist, da ihr Verbreitungsgebiet mit dem des Manila-Copal zusammenfällt und das von dieser Pflanze gesammelte Harz mit dem Manila-Copal des Handels übereinstimmt. Das Vateriaharz wird besonders aus Vorderindien (Madras, Mysore, Travancore) exportiert.[3])

Im Handel findet sich der Manila-Copal in großen Blöcken.[4]) Ich habe oft viele kg schwere Stücke in Händen gehabt.

Die in der Farbe von bernsteingelb bis bräunlich wechselnden Stücke sind in der Oberfläche matt und dunkler wie im Innern, das bisweilen milchige Trübung zeigt, welche Trübung aber durch Liegen an der Luft verschwindet.

Der untere Schmelzpunkt liegt bei 103°, der obere bei 120° (Bamberger und Riedl).

Im Handel finden sich folgende Sorten: Manila-Copal gelbrot hart — M.-C. hart, extra weiß — M.-C. gelbrot, spritlöslich — M.-C. blond, hart, extrafein — M.-C. hart, braun — M.-C. weich, gelbrot — M.-C gelb, extrafein.[5])

Chemisch untersucht wurde Manila-Copal bisher nur von Schibler.[6]) Bei einer Elementaranalyse gaben 0.365 Manila-Copal: 1.036 CO_2 und 0.329 H_2O.

---

[1]) Härteskala nach Bottler, (Über physikalische Eigenschaften der Copale. Dingl. polytechn. Journ. 1893): Zansibar, Rothangola, Sierra Leone, Gelbbenguela, Weißbenguela, Congo, Manila, Weißangola, Kauri, brasilianischer Hymenaea Copal.

[2]) Dammers Lexicon d. Verfälschungen 1887. Wiesner, Ueber die Abstammung des Dammar, Zeitschr. d. Österr. Apoth. Ver. 1896, No. 1 und Rohstoffe II. Aufl. S. 285.

[3]) Cooke, Report of the gums etc. in the India Museum London 1874.

[4]) Schon Miquel (Flora van Ned. Indie) berichtet von großen Klumpen, die er am Baume beobachtet. Andés (Fabrikation der Copallacke 1895, 79) sah Stücke von 40 kg Schwere.

[5]) Bez. der Löslichkeit dieser Sorten vgl. M. Koch, Über d. Harz von Dammara oriental. Diss. Bern 1902.

[6]) Ann. f. Chem. u. Pharm. 113, S. 338.

Er unterwarf ihn der trockenen Destillation und erhielt drei Fraktionen:

I. 160—165°
II. 165—215°
III. 215—260°

I wurde mit Ätzkali behandelt, mit $CaCl_2$ getrocknet und rektifiziert. Es wurde ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{20}H_{16}$ erhalten, dessen Siedepunkt bei 160° lag und der ein spez. Gewicht = 0.951 besaß.

II wurde ebenso behandelt. Die Fraktion war sauerstoffhaltig:

C = 84.53 H = 11.32 O = 4.15%

III enthielt ein dickflüssiges, gelbes Öl der Zusammensetzung:

C = 74.18 H = 10.23 O = 15.59%

Außerdem wurde in dem Rohdestillat noch eine mit Wasser ausziehbare Säure gefunden.

Die Säure- und Jodzahl bestimmte Worstall[1]) bei zahlreichen Handelssorten vor und nach der Autoxydation.

Das Harz von Dammara orientalis, das unter dem Namen Manila-Copal im Handel ist, habe ich mit Herrn M. Koch untersucht.[2])

Das erste Handelsmuster,[3]) welches wir untersuchten, war bezeichnet: „M.-C. spritlöslich, weich, matt.“ Es waren unregelmäßige Klumpen von Walnußgröße von gelbrötlicher Farbe, durchscheinend außen mit einem Pulver bedeckt, im Buche muschelig, glasig. Der Geruch war gering. Er trat erst beim Reiben deutlich hervor. Der Geschmack war aromatisch, beim Kauen haftete es an den Zähnen.

Der Schmelzpunkt des über H_2SO_4 getrockneten Harzes lag bei 115°. Das Harz löste sich klar in 80% Chloralhydratlösung[4]) und Alkohol. Es war fast löslich in Aceton, teitweise löslich in Essigäther, Chloroform, Toluol, Benzol, Eisessig, Methylalkohol, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther. In wenig Äther löste es sich auf, bei Zusatz von mehr Äther entstand eine Trübung.

Konstanten:	Säurezahl direkt	134.4
	„ indirekt	170.8—173.6
	Sog. Verseifungszahl kalt	190.4
	„ „ heiß	187.6—190.4
	Jodzahl 55.37.	

Die trockene Destillation, welche sehr langsam durchgeführt wurde — sie nahm ca. 10 Tage in Anspruch — ergab bei 100 g Manila-Copal:

[1]) Chem. const. of fossil resins. Amer. chem. soc. 25 (1903), p. 866.

[2]) Tschirch und M. Koch, Über das Harz von Dammara orientalis (Manila-Copal) Arch. d. Ph. 240 (1902), 202.

[3]) Lieferant war die Copalwäscherei W. Traine und Hauff in Mainz.

[4]) Beweis, daß Vateria nicht die Stammpflanze sein kann, da die Vateriaharze sich nicht in Chloral lösen.

bis 110°	ca.	2.0	wässerige Flüssigkeit,
160—170°	ca.	18.0	hellgelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit von saurer Reaktion,
210°	ca.	30.0	rotbraunes Öl, neutral,
210—220°	ca.	40.0	tiefbraunes dickes Öl, fluoreszierend, neutral,
250°	ca.	5.0	im Retortenhalse erstarrende Masse.

Schon bei 160—170° setzten sich am oberen Retortenhalse Kristalle ab. Dieselben wurden gesammelt und umkristallisiert. Sie gaben alle Reaktionen der Bernsteinsäure.

Die Fraktion 160—170° enthielt Ameisensäure und Essigsäure.

Extrahiert man den gepulverten Copal mit heißem Wasser, so geht ein Bitterstoff in Lösung, der mit Bleiacetat, Tannin und Eisenchlorid Fällungen gibt.

Die ätherische Lösung des Manila Copals wurde nacheinander mit 1% Ammonkarbonat-, 1% Natriumkarbonat- und 1% Kalihydratlösung ausgeschüttelt. Die von den Harzsäuren befreite ätherische Lösung nach Verjagen des Äthers mit Dampf destilliert.

An Ammonkarbonat treten 4% des Harzes. Es waren bei 1 kg Copal zur Erschöpfung 50 Ausschüttelungen nötig. Die durch Salzsäure aus den Ausschüttelungsflüssigkeiten abgeschiedene Säure löste sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwieriger in Petroläther. Aus einer Lösung in Äthyl-Methylalkohol schieden sich nach einiger Zeit Kristalle ab, die, achtmal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schließlich in Form feiner Nadeln erhalten wurden. Sie lösten sich farblos in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in Petroläther. Die Lösungen reagierten sauer. Der Schmelzpunkt lag bei 175°. Der Körper wurde Mancopalinsäure genannt.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_8H_{12}O_2$
C = 68.44	68.57 %
H = 8.37	8.57 %

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab im Mittel von 5 Bestimmungen = 137. Berechnet für $C_8H_{12}O_2$ = 140.

Die Lösung zeigte eine spezifische Drehung von + 56°.

Säurezahl (direkt und indirekt)	397.6	Es besteht also keine bemerkenswerte Differenz zwischen SZ und VZ.
sog. Verseifungszahl kalt	394.8	
„ „ heiß	397.6	

Jodzahl 90.48. ($C_8H_{12}O_2J$ verlangt 90.71% J.)

1 g Säure brauchte 71.25 ccm $^{n}/_{10}$ J. = 0.9048 = 90.48% J.

Das Kaliumsalz der Mancopalinsäure scheidet sich ab, wenn zu der in heißer verdünnter Kalilauge gelösten Säure KOH in Stücken zugesetzt wird. Es wurde abgesaugt und aus Alkohol kristallisiert. Es bildet Nadeln und enthält 22.23% K. (berechnet für $C_8H_{11}KO_2$: 21.91% K.).

Das Silbersalz, durch Fällen einer alkoholischen Säurelösung mittelst alkoholischem Silbernitrat und tropfenweisem Zusatz von sehr verdünntem alkoholischem Ammoniak dargestellt, enthält 43.49% Ag. (berechnet für $C_8H_{11}AgO_2$: 43.73).

Die Mancopalinsäure ist also eine einbasische Säure.

Sie enthält weder eine Methoxylgruppe noch Aldehyd- oder Ketongruppen.

Der größte Teil der an Ammonkarbonat gehenden Säure war jedoch amorph. Dieser Teil läßt sich weder mit Bleiacetat noch mittelst Kali trennen. Er wurde in Alkohol gelöst und durch alkoholisches Bleiacetat gefällt; die Fällung mit Alkohol gewaschen, abgepreßt und allmählich in mit H_2SO_4 angesäuerten Alkohol eingetragen. Die von dem ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrierte alkoholische Lösung wurde in salzsäurehaltiges Wasser eingetragen, die abgeschiedene, gut gewaschene Säure in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit 1% Ammonkarbonat ausgeschüttelt, die Ausschüttelung mit Salzsäure zerlegt, gewaschen und getrocknet.

Die Substanz bildet ein weißes Pulver, das sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst. Die Lösung ist optisch inaktiv. Schmelzpunkt 100—105°. Der Körper wurde Mancopalensäure genannt.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$
C = 67.83	67.61%
H = 9.48	9.86%

Säurezahl direkt	392	Es besteht also keine Differenz zwischen Sz. und Vz.
„ indirekt	394.8—397.6	
Verseifungszahl kalt u. heiß	392—394.8	

Jodzahl 90.93. ($C_8H_{14}O_2J$ verlangt: 89.44.)

1 g Säure verbrauchte im Mittel 71.6 ccm $^{n}/_{10}$ J. = 0.9093 J. Es wird also ein Atom Jod addiert. 1 g der Säure brauchte 14.0 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 0.2728 K. = 27.28% K. $C_8H_{14}O_2$ verlangt zur Bildung von $C_8H_{13}KO_2$: 27.46% K.

Die Mancopalensäure ist eine einbasische Säure.

An Sodalösung traten 75 % des Harzes. Zur völligen Erschöpfung von 1 Ko. waren 110 Ausschüttelungen erforderlich. Die Rohsäure ließ sich mittelst Kali nicht trennen, wohl aber mit alkoholischem Bleiacetat in eine fällbare und eine nicht fällbare Säure.

Der mit Blei ausfallende Niederschlag wurde sorgfältig mit Alkohol gewaschen, abgepreßt und portionsweise in mit H_2SO_4 angesäuertem Alkohol eingetragen, vom Bleisulfat abfiltriert und die Lösung in HCl-haltiges Wasser gegossen. Die ausgefallene Säure wurde dann wieder in Äther gelöst und nochmals mit Soda ausgeschüttelt.

Die Säure, der der Name α-Mancopalolsäure gegeben wurde, war nicht kristallinisch zu erhalten. Sie löst sich in den üblichen Harzlösungsmitteln, in Petroläther nur wenig, und ist optisch inaktiv. Ihre Lösungen reagieren schwach sauer. Schmelzpunkt 85—90°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$
C = 70.35	70.59 %
H = 10.63	10.59 %

Säurezahl direkt und indirekt	324.8—327.6	Es besteht also keine Differenz zwischen Sz. und Vz.
Verseifungszahl kalt	324.8—327.6	
„ „ heiß	327.6—330.4	

Jodzahl 74.54. ($C_{10}H_{18}O_2J$ verlangt 74.71).

Es wird also ein Atom Jod addiert.

1 g der Säure braucht zur Sättigung 11.6 ccm $^n/_2$ KOH = 0.2261 K. = 22.61 %. $C_{10}H_{18}O_2$ verlangt für $C_{10}H_{17}KO_2$: 22.94 % K.

Die α-Mancopalolsäure ist eine einbasische Säure.

Die von dem Bleiniederschlage abfiltrierte Flüssigkeit, die das lösliche, nicht durch Bleiüberschuß fällbare Bleisalz einer zweiten Säure enthält, wurde, nachdem auch ein weiterer Zusatz von alkoholischem Bleiacetat keine Fällung mehr erzeugte, mit H_2SO_4 versetzt, vom Bleisulfat abfiltriert und das Filtrat mit Wasser gefällt und die Säure wie oben gereinigt.

Auch diese β-Mancopalolsäure war amorph und verhält sich ähnlich wie die α-Säure. Schmelzpunkt 85—88°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$
C = 70.39	70.59 %
H = 10.46	10.59 %

Die β-Säure ist also der α-Säure isomer.

Säurezahl direkt	322.0—323.4	Es besteht also keine wesentliche Differenz zwischen Sz. und Vz.
„ indirekt	327.6	
Verseifungszahl kalt	327.6—330.4	
„ heiß	330.4	

Jodzahl 74.54 ($C_{10}H_{18}O_2J$ verlangt: 74,71).

1 g der Säure brauchte zur Sättigung 11.7 ccm $^n/_2$ KOH = 0.2281 K = 22.81% K. $C_{10}H_{18}O_2$ verlangt für $C_{10}H_{17}KO_2$: 22.94% K.

Die β-Mancopalolsäure ist also eine einbasische Säure.

Beide Säuren sind der Mancopalensäure homolog.

An Kalihydrat gab die ätherische Lösung, nachdem sie mit Ammon- und Natriumkarbonat ausgeschüttelt worden war, nichts mehr ab. Sie enthielt noch das ätherische Öl und das Resen. Der Äther wurde verjagt und das ätherische Öl mit Wasserdampf übergetrieben.

Das über $CaCl_2$ getrocknete ätherische Öl war farblos, hatte ein spezifisches Gewicht = 0.840 und siedete zwischen 165 und 170°. Die Ausbeute betrug 6%.

Das nach dem Abdestillieren zurückbleibende, durch wiederholtes Fällen gereinigte Resen war in 80% Chloralhydratlösung löslich. Die alkoholische Lösung reagierte neutral. Schmelzpunkt 80—85°. Ausbeute 12%.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{32}O$
C = 83.43	83.33%
H = 11.24	11.11%

Der Körper wurde Mancopaloresen genannt.

Das zweite Handelsmuster, welches wir untersuchten,[1]) war bezeichnet „M.-C. hart, glänzend". Es stimmte in mehreren Punkten nicht mit dem vorigen überein. Es stammte von Gorontalo auf Celebes.

Der Schmelzpunkt lag bei 120°. Es löste sich in wenig Äther, teilweise in Alkohol, 80% Chloralhydrat, Aceton, Benzol, Chloroform usw., wenig in Tetrachlorkohlenstoff, fast gar nicht in Petroläther.

Konstanten:	Säurezahl direkt	117.8
	„ indirekt	156.8
	Verseifungszahl kalt	162.4—165.2
	„ heiß	165.2—168
	Jodzahl	54.99

Diese Zahlen stimmen mit denen des Manila-Copal weich nicht überein.

[1]) Dasselbe stammte ebenfalls von Traine in Mainz.

Die trockene Destillation lieferte auch hier (neben Ameisensäure und Essigsäure) Bernsteinsäure.

An Ammonkarbonat gab dieser Copal nichts ab, weder an 1% noch an 2,5 oder 10%.

An Soda gingen auch hier zwei Säuren — dieselben betrugen 80% des Harzes —, die durch Bleiacetat getrennt wurden.

α-Mancopalolsäure Schmelzpunkt 88—92°		β-Mancopalolsäure Schmelzpunkt 86—90°
Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$	Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)
C = 70.86	70.59	70.71%
H = 10.49	10.59	10.49%

		α	β
Säurezahl	direkt	324.8—330.4	330. —333.2
„	indirekt	330.4	331.8—333.2
Verseifungszahl	kalt	324.8—330.4	330.4—336.
„	heiß	330.4	333.2
Jodzahl		74.80	74.93

Das Mancopaloresen schmolz bei 80—85°. Die Ausbeute betrug 12%.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{32}O$
C = 83.19	83.33%
H = 11.14	11.11%

Das ätherische Öl betrug 5%. Es hatte ein spezifisches Gewicht von 0.840. Der Siedepunkt lag bei 165—170°.

Der Manila-Copal besitzt also ganz den Charakter eines Coniferenharzes. Die Analyse bestätigt die Ableitung von einer Dammara.

c) Fossile Coniferenharze.

1. Bernstein.

a) Succinit.

Es muß zunächst hervorgehoben werden, daß Bernstein[1]) durchaus keine wissenschaftliche Bezeichnung für eine bestimmte Harzart

[1]) Die Literatur des Bernsteins ist sehr umfangreich. Das bedeutendste Werk ist Conwentz Monographie der baltischen Bernsteinbäume mit 18 lithogr. Tafeln, Danzig 1890. In diesem ist auch die wichtigste Literatur vollständig zu finden. Wichtige Beiträge lieferte besonders O. Helm, Mitteil. über Bernstein (Serie I—XVI u. and. in d. Schrift d. naturforsch. Ges. Danzig sowie Arch. d. Pharm. 1877, 1878, 1895;

ist, sondern ein Kollektivname für sehr heterogene Harze, welche sowohl in Betreff ihres geologischen Vorkommens und ihrer geographischen Verbreitung, als auch in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten differieren. Aus der Anzahl heterogener Harze, welche unter dem Namen baltischer Bernstein zusammengefaßt werden, sind bisher folgende mehr oder weniger gut charakterisierte Arten bestimmt worden: 1°. Gedanit (Helm), 2°. Glessit (Helm), 3°. Stantienit (Pieszcek), 4°. Beckerit (Pieszcek), 5°. Succinit (Helm und Conwentz) 6°. Krantzit. Wir haben nur den Succinit näher untersucht, die anderen nur nebenbei herangezogen.

Die Abstammung[1]) des Succinits von Pinus succinifera Conw. und seine Bildungsweise in verschiedenen Organen dieses Baumes wurde durch Göppert und Conwentz festgestellt. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften dieses Harzes hat O. Helm geprüft, und zwar gibt er folgende Charakteristik davon. Das Harz ist durchsichtig, durchscheinend oder nur an den Kanten durchscheinend. In der Farbe herrscht der gelbe Ton vor, jedoch finden sie alle Abstufungen einerseits bis zum hellsten Gelb, andererseits bis zum Orange und Hyacinthrot, ferner braun, violett, grün, wasserhell, auch milchig bis kreideweiß. Die Verwitterungsschicht ist von dunkler Farbe und fest anhaftend. Gegen polarisiertes Licht verhält sich Succinit sehr verschieden: nur wenige Stücke zeigen deutliche Interferenzfarben, hingegen treten diese recht lebhaft bei dem durch Erwärmen und Schmelzen kleiner Stücke zu Platten vereinigten Kunstbernstein hervor. Ebenso kommt die Fluoreszenz nur einem kleinen Bruchteil der Stücke zu; übrigens pflegen diese gleichzeitig eine lebhafte Interferenzerscheinung zwischen gekreuzten Nicols zu zeigen. Der Succinit hat einen muscheligen Bruch, ist spröde und fettglänzend, die Härte beträgt 2 bis nahezu 3, das spezifische Gewicht 1.05 bis 1.096.[2]) Beim Verbrennen riecht er angenehm aromatisch und reizt in hohem Maße die Schleimhäute des Mundes und der Nase. Destillationsprodukte sind 3—8% Bernsteinsäure, ein eigentümliches, grünliches, brenzliches, stark riechendes Öl, Kohlensäure, Wasser und Wasserstoff. Das Bernsteinkolophon bleibt als leicht zerreiblicher Körper zurück. Die Aschenbestandteile betragen 0,08—0,12% und bestehen aus Kalkerde, Kieselerde, Eisenoxyd und Schwefelsäure. Hinsichtlich des Verhaltens gegen Lösungsmittel bemerkt Helm, daß Alkohol 20—25%, Äther ca. 20%, Chloroform ca. 20%, Methyl-

---

dann Paul Dahms, Mineralogische Mittheil. über d. Bernstein (Serie) in d. Schriften d. naturf. Ges. Danzig; ferner R. Klebs, Conwentz, Lebert, Berendt, Menge, Zaddach; vgl. ferner Göppert und Menge, Die Flora des Bernsteins, Danzig 1883; Berendt, Die Insekten im Bernstein, Danzig 1830 und Die in Bernstein befindlichen organischen Reste 2 Bände 1845—1856. (Mit Göppert, Koch, Germar, Pictet, Hagen); vgl. auch Moldenhauer, Das Gold des Nordens, Danzig 1894, Kleefeld, Die Halbedelsteine, Sammlung Virchow-Holzendorff, Heft 334; Ältere Literatur: Graffenauer, histoire naturelle, chimique et technique du succin ou ambre jaune, Paris 1821. Aycke, Fragmente zur Naturges. d. Bernst., Danzig 1835. Weitere bei Conwentz. Die Einschlüsse werden als Inclusen bezeichnet.

[1]) Vgl. Conwentz, Monographie der baltischen Bernsteinbäume.

[2]) Gedanit sp. Gew. = 1.058—1.068, Mürber Bernstein = 1.060—1.066.

alkohol 13%, Schwefelkohlenstoff 4%, Benzin Spuren des Succinits aufnehmen.[1]) Helm machte auch Elementaranalysen des Succinits und Gedanits.[2])

Bestimmt auf Succinit sich beziehende Angaben finden sich in der Literatur sehr wenig.[3]) Einzelne beziehen sich sicher auf andere Harze. So gibt Schleiden[4]) an, daß sich Bernstein leicht in Schwefelkohlenstoff löse, wobei Bernsteinsäure zurückbleibe, was für keine der von uns untersuchten Bernsteinsorten zutrifft. Die älteste Angabe, die sich auf Succinit beziehen läßt, rührt von Berzelius her, welcher angibt, daß beim Destillieren des in Äther löslichen Anteils des Bernsteins mit Wasser, ein blaßgelbes, stark nach Pfeffermünz und Rosmarin riechendes Harz übergehe. Berzelius bemerkt ferner, daß der in Alkohol und in Äther lösliche Anteil des Bernsteins sich mit Alkali verbindet.[5]) Den unlöslichen Teil nannte er Succinin.

Forchhammer hat Elementaranalysen von fossilen Harzen angestellt. Seine Beschreibung dieser Harze stimmt nicht für den Succinit.[6])

Pelletier und Walter studierten die Produkte der trockenen Destillation des Bernsteins, und erwähnen als solche Bernsteinsäure, flüchtiges Öl, Wasser, Chrysen, Succisteren. Die Zusammensetzung der flüchtigen Öle fanden sie übereinstimmend mit derjenigen der Terpene.[7])

Von Schrötter liegen Elementaranalysen fossiler Harze vor, welche mehr oder weniger mit dem Succinit vergleichbar sind.[8])

Reich bemerkte beim Destillieren des Bernsteins mit starker Kalilauge, im Destillate einen Körper, der die Eigenschaften des Kampfers besaß und stark nach Pfefferminz roch.[9])

Bley und Diesel beschäftigten sich wieder mit den Produkten der trockenen Destillation des Bernsteins.[10])

Reich machte die interessante Wahrnehmung, daß alle, am Ostseestrande des Samlandes gefundenen fossilen Hölzer, Coniferenzapfen, und Braunkohlen Bernsteinsäure enthalten[11])

Marsson, der sich wieder mit den Produkten der trockenen Destillation des Bernsteins beschäftigte, erwähnt als solche flüchtige Kohlenwasserstoffe, Buttersäure, Metacetonsäure, Essigsäure, Capronsäure, Valeriansäure.[12])

Berthelot und Buignet isolierten den Bernsteinkampfer durch Destillation mit Kalilauge; sie stellten die Elementarzusammensetzung, die spezifische Rechtsdrehung und die Alkoholnatur dieses Körpers fest, ferner seine Isomerie mit Borneol.[13])

---

[1]) Helm, Archiv der Pharmacie, 1877 S. 229—244, 1878 S. 406—503, 1881 S. 307—447, 1895 S. 191.

[2]) Ber. d. naturf. Ges. Danzig, IV. u. V. und Nov. 1894.

[3]) Über den Entdeckung der Bernsteinsäure, vgl. oben die Einleitung S. 63.

[4]) Handbuch d. bot. Pharmakognosie 1857.

[5]) Berzelius Jahresbericht 1829, S. 231.

[6]) Lieb. Annalen 1842, S. 39.

[7]) Berzelius Jahresbericht 1845, S. 617.

[8]) Berzelius Jahresbericht 1845, S. 330.

[9]) Arch. d. Pharm. 1849, S. 29.

[10]) Pharm. Centralh. 1849, S. 205.

[11]) Arch. d. Pharm. LIV, S. 155.

[12]) Jahresbericht der Chemie 1851, S. 227.

[13]) Lieb. Annalen 1860, S. 244.

Baudrimont wies im Bernstein organisch gebundenen Schwefel nach,[1]) was Helm bestätigte (bei Succinit 0.42%). Die Löslichkeitsverhältnisse der drei wichtigsten Bernsteinsorten gibt Helm folgendermaßen an:

	Mürber Bernstein	Gedanit	Succinit
Alkohol	30%	42%	20—25%
Äther	53 „	63 „	18—23 „
Chloroform	33 „	45 „	20.6 „
Benzol	38 „	42 „	9.8 „
Schwefelkohlenstoff	39 „	58 „	24.0 „
Terpentinöl	45 „	58 „ u. mehr	25.0 „
Leinöl	38 „	100 „	18.0 „

Von den ihm ähnlichen fossilen und halbfossilen echten Copal unterscheidet sich der Bernstein dadurch, daß er in Cajeputöl unlöslich ist, eine E. Z. und V. Z. gibt und infolge seines Schwefelgehaltes beim Erhitzen Dämpfe gibt, die Bleipapier schwärzen. Analysen des Bernsteins verdanken wir Helm[2]), der auch die Verwitterungsschichten an einem und demselben Stücke analysierte. Er fand bei:

	C	H	O	S
dem klaren Kern	78.63	10.48	10.47	0.42
der inneren roten Verwitterungsschicht	74.36	9.94	15.34	0.36
der äußeren braunen Verwitterungsschicht	66.91	9.16	23.67	0.26

Die Verwitterung erfolgt also durch Sauerstoffaufnahme. Der Schwefelgehalt nimmt ab, bei anderen Bernsteinen erhielt Helm:

	C	H	O	S
Knochenbernstein	75.70	9.45	14.51	0.34
ders. Verwitterungsschicht	74.25	9.01	16.44	0.30
Kreidebernstein	73.68	9.94	16.27	0.11

Goeppert wies zuerst nach, daß Succinit vorwiegend von einer vorweltlichen Pinusart: Pinites succinifer Goepp. u. Berendt (jetzt: Pinus succinifera Conw.) stamme. Conwentz[3]) charakterisierte noch drei weitere Bernsteinbäume: Pinus silvatica, Pinus baltica und Pinus cembrifolia. Während der Succinit wohl nur von einer Art nämlich von Pinus succinifera Conw. stammt, scheinen die anderen oben genannten Bernsteinarten besonders der Gedanit von anderen Arten zu stammen. Conwentz hat eingehend die Bildung des Bernsteins studiert: Bernsteinbäume sind nicht etwa durch besondere eigenartige Harzbehälter ausgezeichnet, sondern ihr Harz kam in derselben Weise vor, wie das Harz der heutigen Abietaceen. Was die Bernsteinbäume auszeichnete, war der Umstand, daß die ihnen so häufig zu Teil werdenden Beschädigungen nicht allein den Harzfluß, sondern auch die Neuanlage von Harzbehältern wesentlich begünstigte, was, wie wir jetzt wissen, beides mit einander zusammenhängt (vgl. das Kapitel Harzfluß). Diesen Zustand der gesteigerten Harzbildung bezeichnet Conwentz als Succinosis (entsprechend der Resinosis.)[4])

[1]) Jahresbericht der Chemie 1865, S. 310.

[2]) Arch. d. Pharm. 218, S. 447.

[3]) Conwentz, Monographie der baltischen Bernsteinbäume. Danzig, 1890. Dort ist auch die Literatur zusammengestellt.

[4]) Tschirch, Angew. Pflanzenanatomie. Harzgallen S. 469. Vgl. auch den botanischen Teil dieses Buches.

Normale schizogene Sekretbehälter treten in Holz und Rinde der Bernsteinbäume auf. Im Holze (Wurzel, Stamm, Äste) treten vertikale und horizontale schizogene Harzkanäle auf, welche untereinander in offener Kommunikation stehen. Zwischen den Längstracheïden kommen hie und da Stränge von Parenchymzellen vor, welche senkrecht verlaufende schizogene Sekretbehälter einschließen, die durchweg viel weiter sind, als die in den heutigen Abietaceen vorkommenden. Außerdem nimmt Parenchym die Mitte der mehrschichtigen Markstrahlen ein und umgibt hier ebenfalls einen Harzgang, der in radialer Richtung verläuft und sich direkt zentrifugal in die Intercellularen der Rindenstrahlen fortsetzt.

Außer in den regelmäßig vorhandenen schizogenen Intercellularen des Holzes und der Rinde kommt das Harz mehrfach in abnormer Weise vor. Einmal findet oft Verkienung statt, anderseits werden die normalen Harzbehälter vermehrt und endlich treten auch ganz abnorme Behälter auf. Lysigene Gänge aus normalem Gewebe bilden sich oft bei den Bernsteinbäumen in der Außen- und Innenrinde und bilden einen Ersatz für die schizogenen Behälter, welche durch Borkenbildung abgeworfen werden. In der Innenrinde der Bernsteinbäume tritt, mit Ausschluß des eigentlichen Korkes, eine völlig lysigene Verharzung ein. Abgesehen von der Rinde, finden sich lysigene Harzbehälter auch im normalen Gewebe des Holzkörpers und endlich auch im Mark.

In manchen Asthölzern der Bernsteinbäume tritt hier und da ein fremdartiges Parenchym auf, welches in anderen Stücken wieder gänzlich fehlt. Dasselbe macht später einen Verharzungsprozeß durch und ist als der Bildungsherd eines bestimmten und ansehnlichen Teiles der Handelsware des Succinits zu betrachten (Harzgallen).

Succinit findet sich[1]) im Unteroligocen des Samlandes und im Diluvialgeschiebe, besonders an der Ostsee, aber auch an der Nordsee durch ganz Norddeutschland bis zum Abhang der Sudeten, des Elbsandsteins und des Erzgebirges, westlich bis Scheveningen (Holland) und Norfolk (England) östlich durch die Ostseeprovinzen und Finland bis zum Ural (Jekaterinenburg) und weiter bis nach Sibirien (Ob-Mündung) und Kamtschatka.[2])

Sichergestellt war, daß sich bei der trockenen Destillation Bernsteinsäure und bei der Destillation mit Kali Borneol (0.3 %) bildet. Die Natur der Harze war unbekannt.

Ich habe den Succinit mit Herrn Aweng[3]) untersucht.

Zunächst wurde der Succinit fein gepulvert, dann in einem eigenartigen Apparate mit 96 % Alkohol erschöpft. Der Apparat war dem Soxhletschen nachgebildet, nur war derselbe viel größer (50 cm hoch, 20 cm breit) und aus Blech gefertigt, ferner wurde das Succinitpulver nicht in Patronen eingeführt, sondern in einen in den Apparat ein-

---

[1]) Conwentz, Naturf. Ges. Danzig 1890 u. 1894.

[2]) Köppen, Vorkommen des Bernsteins in Rußland Peterm. Mitth. 39, (1893).

[3]) Tschirch und Aweng, Über den Succinit Arch. d. Pharm. 1894, S. 660.

gehängten durchbohrten Blechtrichter gegeben. So gelang es, den Succinit in einigen Wochen mit Alkohol zu erschöpfen. Es gingen 30 % in Lösung, 70 % blieben zurück (Succinin).

Eine Reihe von Vorversuchen zeigte, daß das Borneol nur in dem alkohollöslichen, die Bernsteinsäure nur in dem alkoholunlöslichen Anteile des Succinits enthalten ist, der Schwefel in beiden. Beim Kochen des Succinins mit alkoholischer Kalilauge wird eine Lauge erhalten, die mit Bleiacetat einen schwarzen Niederschlag gibt. Schmilzt man andererseits den alkohollöslichen Anteil mit Natrium, so erhält man mit Nitroprussidnatrium Schwefelreaktion.

Der Nachweis, daß Succinit keine freie Bernsteinsäure enthält, wurde in der Weise erbracht, daß feingepulverter Bernstein monatelang mit Wasser bei 30° digeriert wurde. Das Wasser nahm keine Bernsteinsäure auf und nicht einmal saure Reaktion an. Auch 1 % Sodalösung nimmt selbst bei längerem Digerieren keine Bernsteinsäure auf.

Der alkoholische Auszug des Bernsteins reagiert stark sauer, eingedampft liefert er ein Harz, das bei stärkerem Erhitzen Borneolgeruch entwickelt. Wurde die alkoholische Lösung genau mit Kali neutralisiert, so resultierte nach Abziehen des Alkohols eine in Wasser klar lösliche Harzseife, die durch Alkalizusatz zum größten Teil gefällt wurde. Aus der wässerigen Lösung fällten alle Säuren (auch CO_2) einen stark sauren Körper. Aus dem Rückstande des mit Alkohol erhaltenen Bernsteinauszuges zieht Petroläther (Sdp. 50°) eine Borneolverbindung aus. Die Menge derselben ist jedoch gering.

Man kann diese Borneolverbindung aber auch direkt aus dem Succinit darstellen — und dies ist der bessere Weg —, indem man eine größere Menge des Succinitpulvers mit Petroläther auszieht. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein neutraler, schon in 50 % Alkohol und 5 % Kalilauge löslicher gelber Körper zurück (2 % des Succinits), der mit Kalilauge erhitzt intensiven Borneolgeruch entwickelt. Da das Borneol also in demselben in gebundener Form vorhanden ist, so wurde der Körper mit 5 % wässerigem Kali unter Vorlegen eines Kühlers und Rezipienten verseift. Das Borneol ging in das Destillat und konnte aus demselben mit Petroläther ausgeschüttelt werden. In dem Kolbenwasser waren Fettsäuren nicht enthalten (die Destillation mit Phosphorsäure ergab ein neutrales Destillat), wohl aber hatte sich ein nach der Reinigung sauer reagierendes Harz, eine Harzsäure abgeschieden. Dieselbe erwies sich als identisch mit der weiter unten zu beschreibenden Succinoabietinsäure. Sie ist der Paarling des Borneols.

Wir dürfen daher annehmen, daß der mit Petroläther ausgezogene Körper der Succinoabietinsäureester des Borneols ist. Er ist zu 2 % im Bernstein enthalten.

Zur Identifizierung des Borneols war es nötig, eine größere Menge darzustellen. Wir bedienten uns der Berthelot-Buignetschen Methode und destillierten 3 kg Succinitpulver mit 750 g KOH und der genügenden Menge Wasser. Ein Teil des Borneols ging in das Destillat und wurde aus diesem mit Petroläther ausgeschüttelt, der größte Teil aber setzte sich im Kühlrohr ab, aus dem es mit Petroläther herausgelöst wurde. Aus den vereinigten Lösungen wurden 7 g Borneol in sechsseitigen, farblosen Blättchen erhalten. Durch Umkristallisieren aus Äther und Sublimieren wurde ein analysenreines Produkt erhalten. Dasselbe schmolz bei 184° und zwar vollständig, bevor es sublimiert (Unterschied vom Isoborneol), drehte schwach rechts und gab verbrannt folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$
C = 77.69	77.92 %
H = 11.74	11.68 %

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 156.5. Die Formel $C_{10}H_{18}O$ verlangt 154.

Auch die Prüfung auf Isoborneol nach der Chloralmethode von Bertram und Walbaum ergab, daß das Borneol aus Succinit nicht Isoborneol war. Es ist R-Borneol.

Da Borneol (und zwar L-Borneol als Essigsäureester) in zahlreichen Coniferenölen gefunden wurde, so im ätherischen Öle der Edeltanne, der Hemlocktanne, der Schwarzfichte, der sibirischen Fichte und der Balsamtanne, so dürfen wir wohl annehmen, daß wir in dem Borneol-Succinoabietinsäureester einen letzten Rest des ätherischen Öles der Bernsteinfichte vor uns haben.

Die quantitative Abtrennung des Borneolesters von der freien Harzsäure, die in dem alkohollöslichen Anteile des Bernsteins die Hauptmasse bildet, gelingt schwer mit Petroläther, besser in der Weise, daß man den Rückstand des alkoholischen Auszuges unter Zusatz von etwas Kali in 70 % Alkohol in Lösung bringt und dann verdünnte Schwefelsäure zusetzt. Die Harzsäure scheidet sich hierbei ab und der Borneolester bleibt mit etwas Harzsäure gemischt in Lösung. Wiederholt man diese Prozedur mehrfach, so erhält man schließlich eine von Borneolester gänzlich freie Harzsäure. Dieselbe wurde Succinoabietinsäure genannt.

Die Succinoabietinsäure, deren Menge ca. 28 % des Succinits beträgt, ist nur schwer zum Kristallisieren zu bringen. Besonders

haftet ihr eine Schwefelverbindung hartnäckig an, die den Schmelzpunkt herabdrückt. Die besten Resultate wurden durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas erhalten. Die so erhaltene Säure ist jedoch nicht absolut farblos. Ganz farblose Säure ist sehr schwer darzustellen. Sie schmilzt (bei 105 °) getrocknet) bei 145 °, löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, nicht in Petroläther. Mit Bleichromat verbrannt, lieferte die amorphe Säure folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 6 Analysen)	Berechnet für $C_{80}H_{120}O_5$
C = 82.47	82.76 %
H = 10.63	10.34 %

Die kristallinische Succinoabietinsäure schmilzt bei 148 °. Sie gab folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen	Berechnet für $C_{80}H_{120}O_5$
C = 82.71	82.76 %
H = 10.41	10.34 %

Die Titration mit KOH ergab (für 2 KOH = 112) die Zahl 1152; die Formel $C_{80}H_{118}K_2O_5$ verlangt 1160.

Fällt man eine Lösung des neutralen Kalisalzes der Succinoabietinsäure mit einer alkoholischen 3 % Silbernitratlösung, so erhält man ein amorphes, farbloses Silbersalz, das bei 105 ° getrocknet, ergab:

Gefunden		Berechnet für $C_{80}H_{118}Ag_2O_5$
Ag = 15.80	15.85	15.72 %

Die Elementaranalyse (mit Bleichromat und Kalichromat) ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{80}H_{118}Ag_2O_5$
C = 69.57	69.87 %
H = 8.80	8.59 %

Danach wäre die Succinoabietinsäure eine zweibasische Säure.

Das Bleisalz, auf gleiche Weise dargestellt, zeigt einen so hohen Bleigehalt, daß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß ein basisches Salz entstanden ist.

Reine Succinoabietinsäure löst sich in verdünnter wässeriger Kalikarbonatlösung. Bei der Liebermannschen Cholestolreaktion wird die Säure hellrotbraun. Bei der Salkowsky-Hesseschen wird das Chloroform gelb, die Schwefelsäure rotbraun und zeigt Fluoreszenz.

Kocht man Succinoabietinräure mit 5 % alkoholischer Kalilösung einige Stunden am Rückflußkühler, so wird die Säure gespalten in eine Harzsäure, die wir Succinosylvinsäure genannt haben, und in ein Resinol, das Succinoabietol getauft wurde. Gießt man die

Lösung nämlich in das Sechsfache Wasser, so entsteht ein Niederschlag und aus der alkalischen, von diesem abfiltrierten Lauge fällt verdünnte Schwefelsäure einen gallertartigen Niederschlag, der den Charakter einer Säure besaß. Diese Succinosilvinsäure löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und wässeriger Kalikarbonatlösung. Aus den Alkalisalzen fällt sie CO_2 nicht aus (Unterschied von Succinoabietinsäure). Ihre Alkalisalze werden erst durch einen großen Überschuß von Kalikarbonat gefällt (Unterschied von der Succinoabietinsäure). Sie war kristallinisch nicht zu erhalten, schmolz bei 95° und gab mit Bleichromat verbrannt folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{24}H_{36}O_2$
C = 80.84	80.90 %
H = 10.18	10.11 %

Die Titration mit KOH ergab (für 1 KOH = 56) die Zahlen 358—360—361; die Formel $C_{24}H_{35}KO_2$ verlangt 356.

Das Kalisalz kann man durch Versetzen der alkoholischen Säurelösung mit Kalikarbonat, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit 96 % Alkohol darstellen. Durch Versetzen der Lösung des Kalisalzes mit Silbernitrat erhält man ein Silbersalz, das, bei 105° getrocknet und mit Bleichromat und Kalibichromat verbrannt, folgende Zahlen lieferte:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{24}H_{35}AgO_2$
C = 61.91	62.20 %
H = 7.77	7.56 %

Die Silberbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{35}AgO_2$
Ag = 23.8	23.33 %

Der beim Eingießen des mit alkoholischem Kali erhaltenen Reaktionsproduktes in Wasser entstehende Niederschlag enthält noch unzersetzte Succinoabietinsäure. Er wird in Wasser eingetragen, mit dem er eine trübe Lösung gibt, und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fällt ein Gemisch von Succinoabietinsäure und Succinoabietol aus, das dadurch leicht getrennt werden kann, daß man den Niederschlag in Äther löst und zunächst mit 1 % Kalikarbonat ausschüttelt, bis keine Succinoabietinsäure mehr aufgenommen wird, dann mit 1 % Kalilauge das Ausschütteln fortsetzt. Im Äther bleibt dann das Succinoabietol gelöst, das sich leicht auch in Alkohol und Chloroform, nicht in Petroläther löst, mit Wasser gefällt blendend weiß ausfällt und aus der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung durch Eiskühlung kristallinisch erhalten werden kann.

Das Succinoabietol bildet Alkaliverbindungen, schmilzt bei 124° und gibt mit Bleichromat verbrannt folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{30}O$
C = 83.68	83.92 %
H = 10.61	10.49 %

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab die Zahlen 584 und 577. Die verdoppelte Formel $C_{40}H_{60}O_2$ verlangt 572.

Die Formel des Succinoabietols zeigt Beziehungen zu der der Pimarsäure (s. d.). Bei der Salkowski-Hesseschen (Cholesterin-) Reaktion färbt sich das Chloroform gelbrot, die Schwefelsäure blutrot und zeigt Fluoreszenz.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler wird das Succinoabietol acetyliert. Das Acetylderivat ist in Petroläther löslich und kann durch Eiskühlung aus verdünntem Alkohol kristallinisch erhalten werden. Es schmilzt bei 92°. Die Molekulargewichtsbestimmung, sowie die Verseifung mit alkoholischer $^n/_{10}$ Kalilauge und Rücktitrieren lassen erkennen, daß dem Acetylderivate sehr wahrscheinlich die Formel $C_{40}H_{58}O_2\,(CH_3CO)_2$ zukommt, sodaß wir also im Succinoabietol zwei Hydroxyle annehmen können: $C_{40}H_{58}(OH)_2$.

Die bei der Behandlung mit alkoholischem Kali als Nebenprodukt erhaltene nicht angegriffene Succinoabietinsäure ist sehr rein.

Die Succinoabietinsäure läßt sich mittelst Acetylchlorid acetylieren. Das Acetylderivat ist in Kalikarbonat löslich, aber schwer rein darzustellen. Es scheint ein Hydroxyl acetyliert zu werden. So könnte man denn vorläufig die Formel der Succinoabietinsäure:



$$C_{78}H_{117}OH \cdot (COOH)_2$$

schreiben. Doch sind weitere Untersuchungen nötig.

Die aus dem Borneolester abgeschiedene Succinoabietinsäure stimmte mit der freien Succinoabietinsäure in den Eigenschaften überein: Ihre Alkalisalzlösungen wurden schon durch CO_2 gefällt, ebenso durch überschüssiges Alkali. Erhitzen mit alkoholischem Kali führte auch hier zu Succinosilvinsäure und Succinoabietol.

Bei der Kalischmelze (nicht beim Kochen mit alkoholischem Kali) liefert die Succinoabietinsäure, wenn sehr vorsichtig verschmolzen wird, Bernsteinsäure. Abietinsäure verhält sich hierbei gleich. Auch aus ihr wird bei vorsichtigem Schmelzen Bernsteinsäure erhalten.

In dem alkohollöslichen Anteile des Bernsteins ist also neben einer kleinen Menge Succinoabietinsäure-Borneolester

hauptsächlich freie Succinoabietinsäure enthalten. Daneben kommen Spuren eines schwefelhaltigen Körpers vor. Bernsteinsäure fehlt.

Der in Alkohol unlösliche Teil des Bernsteins, das Succinin des Berzelius, löst sich nur in Chloroform und Schwefelkohlenstoff ein wenig, quillt aber in denselben stark auf. Er enthält die Bernsteinsäure in Esterbindung. Da das Succinin nicht in Lösung zu bringen war, wurde es direkt verseift, indem wir es mit 0.5 % alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur auszogen. Der Rückstand wurde mit Wasser extrahiert, alle Auszüge, die das Kaliumsalz der Bernsteinsäure enthalten mußten, vereinigt, der Alkohol abdestilliert, die alkalische Lauge mit Schwefelsäure angesäuert, filtriert, nahezu zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 96 % Alkohol extrahiert. Kalisulfat blieb ungelöst, Bernsteinsäure ging in Lösung und konnte leicht kristallisiert erhalten werden. Nach dem Umkristallisieren schmolz die Bernsteinsäure bei 180° und lieferte folgende Verbrennungszahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_6O_4$
C = 40.60	40.68 %
H = 5.39	5.08 %

Der Körper war also als Bernsteinsäure identifiziert.

Der nach dem Auswaschen des Kalisuccinates auf dem Filter bleibende Rückstand war das Kaliumsalz des Paarlings der Bernsteinsäure, das sich in Alkohol sehr schwer löst, löslicher ist es in warmer verdünnter alkoholischer Kalilauge. Verteilt man es in Ätheralkohol (2 : 1) und setzt verdünnte Schwefelsäure zu, so wird es zerlegt, Kaliumsulfat scheidet sich ab und der Harzalkohol geht in Lösung. Er bleibt nach Abziehen des Ätheralkohols zurück und wurde Succinoresinol genannt.

Das Succinoresinol scheidet sich, wenn seine Lösung in Ätheralkohol bis zu bleibender Trübung mit 80 % Alkohol versetzt wird, allmählich als weißes Pulver ab, das bei 275° schmilzt, weder in Alkohol, noch in Äther, Chloroform und Benzol, wohl aber in Ätheralkohol sich löst. Er hält sehr hartnäckig Schwefel zurück. Eine Schwefelbestimmung ergab 0.466 % S. Derselbe ist wahrscheinlich auf die Beimengung einer minimen Menge einer Schwefelverbindung zurückzuführen. Mit Bleichromat verbrannt wurden folgende Zahlen erhalten:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{12}H_{20}O$
C = 80.46	80.00 %
H = 11.02	11.11 %

Bei der Salkowsky-Hesse'schen Reaktion wird das Chloroform nach einiger Zeit bläulich, die Schwefelsäure hellbraun und zeigt Fluoreszenz, bei der Liebermannschen Cholestolreaktion wird Succinoresinol braun.

Es läßt sich acetylieren. Das Acetylderivat ist in Äther löslich und enthält 4.9 % Essigsäure. Es war kristallisiert nicht zu erhalten. Die Succinoresinolkaliumverbindung, die sich beim Versetzen einer alkalisch-alkoholischen Succinoresinollösung mit Kalihydrat als weiße Harzseife abscheidet, enthält 2.6 % K.

Bei der Kalischmelze des Succinoresinols traten Fettsäuren auf.

Eine quantitative Bestimmung der Bernsteinsäure im Succinin ergab 7.8 %. Schon hieraus ergibt sich, daß der Paarling der Bernsteinsäure, das Succinoresinol, ein hohes Molekulargewicht besitzen muß. In der Tat zeigte sich bei einer Molekulargewichtsbestimmung, daß die Depression eine außerordentlich geringe ist.

Der Bernsteinsäureester des Succinoresinols, der jedenfalls die Hauptmenge des Succinins ausmacht, ist zu 70 % im Succinit enthalten. Die trockene Destillation der Succinites liefert 3—8 % Bernsteinsäure. Dies entspricht etwa der Theorie.

Weitere Bestandteile als dieser Ester ließen sich im Succinin nicht nachweisen.

Am Schlusse mögen noch einige Angaben über die Schmelzpunkte der Bernsteine folgen.

Der Schmelzpunkt des Succinits beträgt nach den Bestimmungen von Olshausen und Rathgen[1]) (sowie von mir) im geschlossenen Rohr = 352—358° (unkorr.), im offenen Rohr = 355—359° (unkorr.), bei schneller Temperatursteigerung = 377.5—384.3° (korr.), bei langsamer Temperatursteigerung = 365.5—373.5° (korr.) (nicht wie die früheren Autoren (Helm, Aweng u. a.) angaben 290—300°).

Gedanit schmilzt nach Olshausen und Rathgen im geschlossenen Rohr = 340.3° (korr.), im offenen Rohr = 356.1° (korr.).

Schraufit bei 354.1° (korr.).

Rumänit, geschlossenes Rohr = 369.3°, bei schneller Temperatursteigerung = 375°, andere Proben: 347.7·358.2°, Mittel: 358.3°.

Apenninen-Bernstein von Scanello = 353.7° (korr.), von San Clemente = 362.3° (corr.), von Valle di Setta = 362.8° (korr.).

[1]) Unters. über baltischen Bernstein und andere fossile bernsteinähnliche Harze, Zeitschr. f. Ethnologie 1904. S. 153. Dort auch die ältere Literatur der Schmelzpunktbestimmungen.

Simetit = 360° (unkorr.), 345.4° (korr.), 357.5° (korr.), 354 bis 360° (unkorr.).

Syrischer Bernstein aus dem südlichen Libanon = 344.1° (korr.), 363.4° (korr.).

b) Mürber Bernstein.[1])

Die untersuchte Probe war schwefelfrei, zeigte aber im übrigen die gleiche Zusammensetzung wie Succinit. Es ließ sich Succinoabietinsäure, Borneol und Bernsteinsäure nachweisen. Die beiden Anteile, der alkohollösliche und der alkoholunlösliche zeigten die gleichen Eigenschaften wie beim Succinit.

c) Gedanit.

Der echte Gedanit ist nach Helm frei von Bernsteinsäure.

d) Glessit.

Die untersuchte Probe Glessit enthielt viel Schwefel. Borneol fehlte, an seiner Stelle trat ein carvolartiger Körper auf. Succinoabietinsäure und ein dem Succinin ähnlicher Körper ließen sich nachweisen. Ob Bernsteinsäure darin vorkommt, ist zweifelhaft. Die vorliegende Probe wog nur 5 g. Der Glessit ist dem Succinit ähnlich. Nach Helm spezifisches Gewicht = 1.015—1.027. C = 79.36 H = 9.48 S = 0.44.

e) Stantienit.

Diese Sorte ist sehr dunkel (daher auch Schwarzharz), undurchsichtig und sehr spröde.

f) Beckerit.

Diese Sorte ist graubraun (daher auch Braunharz) zäh, schwer zu pulvern.

[1]) Wir hatten diesen Bernstein als Gedanit bezeichnet, wurden dann aber durch Helm belehrt, daß der echte Gedanit immer bernsteinsäurefrei sei, uns also offenbar mürber Bernstein vorgelegen habe (Arch. d. Ph. 1895, S. 191). Conwentz und auch Bauer brauchen aber den Ausdruck „Gedanit“ als synonym mit „mürber Bernstein“.

g) Sicilianischer Bernstein (Simetit)

bei Catania, liefert etwas Bernsteinsäure (0.4 %), enthält etwa ebensoviel Schwefel, aber mehr Sauerstoff, wie der Ostseebernstein. Spezifisches Gewicht = 1.052—1.068. Die dunkelroten und schwarzen Varietäten enthalten keine Bernsteinsäure. Spezifisches Gewicht = 1.065—1.125.

h) Rumänischer Bernstein (Rumänit)

ist kaum von dem Ostseebernstein zu unterscheiden, liefert reichlich Bernsteinsäure (5.2 %), enthält viel Schwefel (1.15 %).[1]) Vorkommen: nördlich von Plojescht in der großen Walachei.

i) Krantzit

bei Bernburg, identisch mit dem unreifen Bernstein Ostpreußens = $C_{10}H_{16}O$.

2. Bernsteinähnliche Harze.

Bernsteinähnlich ist zunächst der Allingit. Dieser sogenannte Schweizer Bernstein, der sich im O.-Oligocen von Allinges (Savoyen) findet, enthält Stickstoff und Schwefel. Sowohl Borneol wie Bernsteinsäure fehlen. Die Harzsäure ist mit der Succinoabietinsäure nicht identisch. Der Allingit weicht also von den baltischen Bernsteinen sehr erheblich ab. Er ist ein ganz anderes Produkt.

Copalin (= $C_{40}H_{64}O$) eingesprengt in den Schiefer des Wiener Sandsteins (Hütteldorf bei Wien).[2])

Birmit oder birmanischer Bernstein aus Oberbirma.

Japanischer Bernstein, gefunden bei Hokkaido, Inotani, Kuji und Okawame.

Sachalin-Bernstein von der Insel Sachalin (bei Siraraka), wohl mit dem vorhergehenden identisch.

Syrischer oder Libanon-Bernstein.

Apenninen-Bernstein, frei von Bernsteinsäure.

Spanischer Bernstein von Orviedo, Provinz Asturien.

---

[1]) Helm, Schr. d. naturf. Ges. Halle 1881, Arch. d. Ph. 218, S. 307 und 447.
[2]) Starke, Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 33 (1883). S. 635.

Galizischer Bernstein.

Schraufit ($= C_{11} H_{16} O_2$), im Karpathensandstein der Bukowina, enthält wenig Bernsteinsäure.

Mährischer Bernstein, Köflachit (Steiermark), Neudorfit (Mähren) und Muckit ($C_{20} H_{21} O_2$).

Bernstein von Pyring tree Ferry (Virginia) und von Harrisonville (New Jersey).

Wheelerit aus Canon City (Colorado).

Yucatan-Bernstein dem Simetit ähnlich.[1])

Auch in Niederösterreich, Böhmen und Istrien, in Griechenland, Mexiko und Syrien sind bernsteinähnliche Harze gefunden worden.[2])

Ferner sind zu erwähnen:

Euosmit in den Klüften der von Cupressinoxylon subaequale gelieferten Lignitstämme der Braunkohle von Thumsenreuth in Bayern, nach Kampfer riechend (daher Kampferharz). C = 81.82 H = 11.73 O = 6.38. Auch der Dinit riecht kampferähnlich.

Cedarit, bernsteinähnlich, aber bernsteinsäurefrei im Triebsandstein des Saskatchewan in Canada. C = 78.15 H = 9.89 O = 10.20 S = 0.31.

Dann: Ixolyt (Haidinger), Jaulingit, Geomyricit ($= C_{34} H_{68} O_2$), Geocerit ($C_{28} H_{56} O_2$), Bucaramangit in Südamerika, Ambrit in Auckland (Neu-Seeland) dem Dammar ähnlich.

Schwefelhaltige bernsteinähnliche Harze sind auch der Trinkerit oder Istrischer Bernstein von Carpano und der Tasmanit.

3. Andere fossile Coniferenharze.

Die anderen fossilen Coniferenharze[3]) sind bis auf den Fichtelit, wenig untersucht. Es sind folgende bekannt:

1. Hartit, von Haidinger in einem Braunkohlenlager bei Oberhart nächst Gloggnitz bei Wien aufgefunden und benannt[4]) und von

[1]) „Bernstein“ findet sich an der Ost- und Westküste Mexikos. An der Westküste des Staates Chiapas wurde 1890 eine Konzession zum Bernsteingraben erteilt.

[2]) Helm, Naturf. Ges. Danzig 1894 und Conwentz ebenda 1890.

[3]) Ich verweise bez. der Details auf Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie, Max Bauer, Lehrbuch d. Mineralogie und P. Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien.

[4]) Poggend. Ann. 54, S. 265.

Schröter analysiert.[1]) Er fand: Schmelzpunkt 74°, spezifisches Gewicht = 1.046.

Die Analyse ergab:

C = 87.47	87.50 %
H = 12.04	12.10 %

Der Körper ist also ein Kohlenwasserstoff. Prozentisch gleich wie der Hartit ist zusammengesetzt das

2. Tekoretin, das in den Intercellulargängen der Fichtenstämme aus den Sümpfen von Holtegaard in Dänemark gefunden und von Steenstrup[2]) analysiert wurde. Er fand: Schmelzpunkt 45°.

C = 87.19 %
H = 12.81 %

3. Phylloretin, vom gleichen Fundort und ebenfalls von Steenstrup und Forchhammer analysiert. Forchhammer fand: Schmelzpunkt 87°.

C = 90.7 %
H = 9.3 %

Dieser Körper ist wohl nichts anderes als Reten (vgl. S. 702).

4. Hartin, wie der Hartit aus dem Lager bei Hart, von Schrötter beschrieben[3]) und analysiert. Er fand: Nadeln; Spezifisches Gewicht = 1.115. Schmelzpunkt 210°.

C = 78.26 %
H = 10.92 %
O = 10.82 %

5. Amorphe Harze der Harter Kohle, ebenfalls von Schrötter untersucht (a. a. O.) α-Harz = $C_{42}H_{88}O_5$, β-Harz = $C_{32}H_{42}O_5$.

6. Könleinit oder Könlit (Pseudo Scheererit) aus einem von Kiefern gebildeten Braunkohlenlager bei Uznach im Kanton St. Gallen von E. Kraus beschrieben[4]) und untersucht.[5])

Er fand: Schmelzpunkt 114°:

C = 92.44 %
H = 7.64 %.

Mit diesem offenbar identisch ist der

---

[1]) Ueber mehrere in den Braunkohlen- und Torflagern vorkommende harzige Substanzen und deren Verhältnis zu einigen Harzen noch lebender Pflanzen, Poggend. Ann. 59 (1843), S. 44.

[2]) Journ. prakt. Chem. 20, S. 461.

[3]) A. a. O. S. 45.

[4]) Poggend. Ann. 43, S. 143.

[5]) Der Name Scheererit wurde von Schrötter in Könleinit oder Könlit umgetauft.

7. Fichtelit, den Fikentscher an Föhrenholzstämmen im Torflager bei Redwitz auffand und den zuerst Trommsdorff analysierte.[1]) Er fand: Kristalle vom Schmelzpunkt 107.5°

C = 92.42 %
H = 7.57 %

Wir fassen den Fichtelit jetzt als Octohydroreten auf (vgl. S. 703). Er ist später vielfach näher untersucht worden.[2])

Bromeis[3]) nannte die Substanz Fichtelit. Er fand jedoch: Schmelzpunkt 46°, farblose Kristalle

C = 89.3 %
H = 10.7 %

Er hatte also wohl eine andere Substanz in Händen.

Conwentz berichtet:[4]) „In den Torfmooren Oberfrankens, bei Redwitz und namentlich bei Wunsiedel im Fichtelgebirge liegen zahlreiche alte Stöcke von Pinus uliginosa, welche oft zwischen Rinde und Holz oder auch zwischen Jahresringen des letzteren dünne Krusten von Fichtelit zeigen". — Das deutet auf sekundären Harzfluß (vgl. das Kapitel Harzfluß).

8. Schrötters Kristalle. Schrötter fand das Redwitzer Föhrenharz aus einem öligen und einem kristallischen Körper zusammengesetzt. Die Kristalle schmolzen zunächst bei 137°, dann nach der Reinigung bei 145° resp. 160° und ergaben:

C = 79.75 %
H = 11.03 %
O = 9.21 %

Schrötter hält seine Substanz für identisch mit dem

9. Xyloretin, der Steenstrup aus Fichtenholz aus den Sümpfen von Holtegaard erhielt und von dem er fand: Schmelzpunkt 165°, Prismat. Kristalle

C = 79.09 %
H = 10.93 %
O = 9.98 %

10. Scheererit aus dem Uznacher Lager, wurde zuerst von Macaire Prinsep[5]) analysiert. Er fand: Schmelzpunkt 44°

C = 73 %
H = 24 %

[1]) Ann. d. Pharm. 21, S. 126.
[2]) Die Literatur ist auf S. 703 angegeben.
[3]) Ann. d. Pharm. 37, S. 304.
[4]) Naturf. Ges. Danzig 1890.
[5]) Poggend. Ann. 43, S. 141 und 15, S. 294.

11. Retinit ($= C_{12}H_{18}O$) aus den Kohlengruben von Walchow in Mähren (Schrötter), aus Braunkohlenlagern bei Halle (Bucholz) und Bovey (Johnston) ist bernsteinähnlich. Schrötter fand:

C =	80.29	80.18	80.70 %
H =	10.68	10.73	10.62 %
O =	9.02	9.07	8.67 %

Retinit enthält Stickstoff. Dem Retinit verwandt ist der Walchowit und der Siegburgit von Siegburg (frei von Bernsteinsäure).

12. Pyrorhetin (Reuß) in Braunkohle bei Außig in Böhmen.

13. Idrialit (Schrötter) Idria in Krain liefert bei der Destillation Idrialin ($C_{80}H_{56}O_2$), das auch selbst im Dolomit vorkommt.

14. Hofmannit (Bechi) farblose Tafeln mit Perlmutterglanz ($= C_{20}H_{36}O$) im Lignit der Gegend von Siena.

15. Rosthornit ($= C_{24}H_{40}O$) in der Braunkohle von Klagenfurt.

16. Piauzit in der Braunkohle von Piauze (Krain).

17. Bombiccit in der Braunkohle von Castelnuovo.

18. Rochlederit (= Melanchym) $= C_{10}H_{14}O$ in der Braunkohle bei Eger.

Hierher gehören wohl auch: Elaterit, Coorongit, Bituminit, Ambrit, Bathwillit, Albertit, Grahamit, Walaït, Bielzit, Leucopetrit, Anthracoxen, Dysodit, Hircit, Schlanit, Chemawinit usw. usw.

Aus vorstehender Übersicht geht hervor, daß besonders in den Braunkohlenlagern, die zum Teil aus Coniferenwäldern hervorgingen, sowohl noch den recenten Harzen nahestehende Harzsubstanzen sich finden, als auch Substanzen, die sauerstoffärmer sind, sowie endlich Kohlenwasserstoffe (Reten und Octohydroreten). Wir haben also eine Reihe vor uns, die einen vollständigen Abbau der Harze erkennen läßt.

Bemerkenswert erscheint, daß die Entstehungszeit der Braunkohlenlager mit der Blütezeit der Bernsteinwälder zusammenfällt. Beide sind ins Tertiär und zwar ins Oligocen zu versetzen.

Der Bernsteinwald dürfte zur Zeit des tertiären Unteroligocens (also vor mindestens 100000 vielleicht vor Millionen Jahren) durch eine große Katastrophe zu Grunde gegangen sein, nachdem er Jahrtausende bestanden hatte.

In Steinkohlen, die keine oder nur sehr selten Coniferen enthalten, sind Harze selten gefunden worden. Beispiele für Steinkohlenharze sind der Middletonit $= C_{20}H_{22}O$ in der Steinkohle von Middleton und Newcastle und der Sclerctinit $= C_{10}H_{14}O$ in der Steinkohle von Wigan (England).

II. Agaricusharz.

Das Harz von Polyporus officinalis Fr. und der Pilzfruchtträger selbst sind ziemlich oft untersucht worden, zuerst wohl von Bouillon-Lagrange (1804), dann von Bucholz (1808), Trommsdorff (1808), Bley (1832), Schoonbrodt (1863), Martius, Harz (1868), Fleury (1870 und 1875). Die früheren Studien hatten sich auf Feststellung der Rohbestandteile beschränkt. Erst Fleury gelang es, eine charakteristische Säure in analysenfähiger Form zu isolieren, die er Agaricussäure nannte und der er die Formel $C_{51}H_{82}O_{10}$ gab.

Masing isolierte vier Harze. Zunächst schied er das alkohollösliche Harz in ein weißes, das sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung ausschied, und in ein rotes. Das weiße Harz wurde durch Chloroform zerlegt. Der darin unlösliche Anteil war die Agaricussäure Fleurys, auch der in Chloroform lösliche Anteil war kristallinisch. Ebenso konnte das rote Harz in zwei Harze zerlegt werden. Aber erst die Arbeit von Jahns (1883) brachte Klarheit in die Sache (vgl. oben S. 189). Derselbe isolierte die kristallisierte Agaricinsäure (Agaricussäure) in reiner Form. Dieselbe beträgt ca. 18% des Fruchtträgers und ist jedenfalls der den Charakter des Harzes bestimmende Teil desselben. Die Agaricinsäure schmilzt bei 138—139°, kristallisiert mit 1 Mol. H_2O und gibt folgende Analysenzahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{16}H_{30}O_5$
C = 63.58	63.57 %
H = 9.88	9.93 %

Beim Erhitzen geht sie in ihr Anhydrid $C_{16}H_{28}O_4$ über. Sie bildet normale Salze nach dem Typ $C_{16}H_{28}O_5M_2$ und saure Salze nach dem Typ $C_{16}H_{29}O_5M$, von denen die erstgenannten beim Erhitzen oder, wenn man heiß fällt, in Salze von dem Formeltyp $C_{16}H_{26}O_4M_2$ übergehen. Besonders bemerkenswert erscheint es, daß Oxydation mit rauchender Salpetersäure, Bernsteinsäure und Fettsäuren (Buttersäure) liefert.

Jahns und Schmieder gaben der Säure die Formel $C_{14}H_{27}OH(COOH)_2$. Sie wäre also eine zweibasische, dreiatomige Oxysäure, eine typische Resinolsäure. Die Formel wurde dadurch gesichert, daß es Schmieder gelang, den Diäthyläther: $C_{14}H_{27}OH(COO \cdot C_2H_5)_2$ und ein Monoacetat: $C_{14}H_{27}(OCH_3CO)(COOH)_2$ darzustellen.

Neben der Agaricinsäure findet sich nach Jahns im Harze noch ein zweiter kristallisierter Körper (3—5 % des Pilzes), der bei 271 bis

272° schmilzt, in Kali unlöslich ist, sich überhaupt indifferent verhält und in feinen Nadeln sublimiert. Diesem Körper gibt Schmieder den Namen γ-Harz und die Formel $C_{14}H_{22}O_3$, resp. nach dem Sublimieren $C_{14}H_{20}O_2$. Er wird nach Jahns begleitet von einer Substanz von Säurecharakter, der Schmieder den Namen δ-Harz und die Formel $C_{12}H_{22}O_4$ gab. Endlich findet sich noch ein sogen. rotes Harz (25—30 % des Pilzes), dem die Droge den bitteren Geschmack und die purgierende Wirkung verdankt und das Schmieder in zwei Harze zerlegte, ein helleres ($C_{17}O_{28}O_3$) und ein dunkleres ($C_{15}H_{24}O_4$). Es sind also bis jetzt fünf Körper aus dem Harze isoliert worden, in reiner Form aber nur die Agaricinsäure. Ich konnte diese Säure leicht nach der Methode von Jahns erhalten.

III. Caesalpinioideenharze.

Zu dieser Abteilung gehört der Sansibar-Copal, wie überhaupt die ostafrikanischen Copale, sowie die westafrikanischen Copale, soweit dieselben von Copaiferaarten abstammen, ferner die südamerikanischen Copale (von Hymenaeaarten) und der Copaivabalsam.

1. Die echten Copale.

Unter dem Gruppennamen Copal (in England Anime) versteht man hoch schmelzende, meist klare Harze. Als „Copale im engeren Sinne“ bezeichne ich die Caesalpinioideen-Copale, schließe also die Dammara-(Agathis-)Copale, die als Agatho-Copale bezeichnet werden mögen (vgl. S. 725), aus. Sie werden bei den Coniferenharzen abgehandelt. Da die ersteren in mehrere Gruppen zerfallen, seien sie unterschieden in

Trachylobo-Copale[1]) von Trachylobiumarten,
Copaibo-Copale, wahrscheinlich von Copaibaarten,
Hymaenaeo-Copale von Hymenaenarten.

Der Handel unterscheidet weiche und harte Copale. Wiesner (1869), Andés und Bottler (1893)[2]) haben Härteskalen aufgestellt (s. oben S. 10). Sansibar ist der härteste. Hier sei die erweiterte Bottlersche Härteskala und daneben die Bottlersche Löslichkeitsskala mitgeteilt:

[1]) Vgl. auch Wiesner, Rohstoffe S. 290.
[2]) Dingl. Polyt. Journ. 1893 und Chem. Rev. 1906, S. 3.

48*

Bottlersche Härteskala		Bottlersche Löslichkeitsskala[1]) (bei dem am schwersten löslichen Copal beginnend)
harte	Sansibar	Sansibar
	Mosambique	Lindi
	Rot-Angola	Kamerun
	Kiesel-C. von Sierra Leone	Kiesel
	Sierra Leone (älterer)	Weiß-Benguela
	Gelb-Benguela	Rot-Angola
	Weiß-Benguela	Gelb-Benguela
	Kamerun	Sierra Leone
	Congo	Congo
mittelharte	(Manila)	Brasil
	Weiß-Angola	(Kaurie)
	(Kaurie)	(Manila)
weiche	Sierra Leone (jüngerer)	Weiß-Angola
	Brasil (südamerikan.)	

Vielfache Beziehungen sind zwischen beiden Tabellen ersichtlich.

Bottlers Schmelzbarkeitstabelle (beim am schwersten schmelzbaren beginnend)		Bottlers Tabelle der spezifischen Gewichte (beim schwersten beginnnend)	Spezifisches Gewicht des unveränderten C.	Spezifisches Gewicht des von Luft befreiten C.
Rot-Angola	305°	Südamerikan. C.	1.069—1.070	1.131
Sansibar	259—265°	Brasil	1.069	1.083
Lindi	246°	(Manila)	1.069	1.128
Weiß-Angola	245°	Lindi	1.0685	1.0695
Kiesel-C.	220°	Rot-Angola	1.068	1.082
Sierra Leone	185°	Sierra Leone		
Congo	180°	(Kiesel)	1.067	—
Weiß-Benguela	175°	Gelb-Benguela	1.065	—
Gelb-Benguela	170°	Kamerun	1.065	1.080
(Kaurie)	140—170°	Sierra Leone	1.064	—
(Manila hart)	135°	Sansibar	1.0621	1.0636

[1]) Dingl. polyt. Journ. 288 (1893), Heft 1. Die Tabelle bezieht sich auf bei 100° 48 Stunden lang „geröstete" Copale.

(Manila)	112°	Weiß-Benguela	1.0593	—
Kamerun	108°	Congo	1.0480	—
Südamerikan.	95°	(Kaurie)	1.0456	1.1096
		Weiß-Angola	1.035	—

Da alle resent-fossilen Harze mit einer mehr oder weniger dicken Verwitterungsschicht bedeckt sind — die ältesten mit einer dicken, die jüngeren mit einer dünnen —, werden die Copale entweder im Ursprungslande oder in Europa gewaschen und geschält, d. h. sowohl mechanisch als ganz besonders durch Kochen mit Lauge von dieser Schicht befreit. Dies ist die sogen. Copalwäscherei. Da sich aber viele Copale auch so vorbereitet noch nicht zur Lackfabrikation eignen, werden sie oft noch vorgeschmolzen, d. h. einer weiteren vorbereitenden Operation — Copalschmelzerei — unterworfen und dadurch namentlich löslicher gemacht.

Das Sortieren der Copale geschieht vielfach schon in den Copalwäschereien. Dort wird schon aus dem Verhalten zur Lauge die Härte bestimmt und danach sortiert. Dann wird die Schmelzbarkeit festgestellt. Denn es kommt viel darauf an, daß nur Copale von etwa gleichem Schmelzpunkt in die Kessel kommen.

Erkundigungen, welche ich bei guten Copalkennern (Traine & Hauff in Wiesbaden, Louis Edgar Andés in Wien) eingezogen habe, stimmen darin überein, daß der in der Praxis gebräuchliche geographische Handelsname der Copale oft wenig oder nichts über die Provenienz aussagt, daß die europäischen Copalhändler die Copale nach Aussehen und Härte sortieren und ihnen dann oft geographische Phantasienamen geben, sehr harte als Sansibar, weiche als Manila bezeichnen, ohne daß damit gesagt sein soll, daß dieselben aus Sansibar oder Manila stammen. Der sogen. Manila-Copal stammt z. B. jetzt vorwiegend von den Sundainseln (Hafen: Singapore), von Batjan oder von Neu Guinea, der sogen. Batavia-Copal von Borneo, der sogen. westindische aus Westafrika, der brasilianische von Angola, der ostindische, Bombay- und Salem-Copal von Sansibar, Kamerun-Copal vom Congo u. a. m. „Darüber, was als Angola-, Benguela- und Sierra Leone-Copal anzusehen ist“, sagt Andés, „kann kein Zweifel herrschen, jedoch darüber, ob dieselben aus den bezeichneten Gebieten stammen“.[1])

Die geographischen Bezeichnungen sind also vielfach nichts anderes als Qualitäts- und Sortenbezeichnungen.

[1]) Vgl. auch Andés und Fröbe, Lacke. Firnisse und deren Rohmaterialien, Andés, Lackfabrikation und Muspratt, Theoret. prakt. u. analyt. Chem. in Anwend. auf Künste und Gewerbe (Stohmann).

Immerhin sind für die folgenden Untersuchungen nur in der Provenienz sichere Copale benutzt worden, die ich den Importeuren erster Hand, C. H. Worlée in Hamburg, verdanke, die Garantie für richtige Bezeichnung übernehmen.

Bezüglich der Verwendung der Copale in der Praxis bemerkt Bottler:[1])

„Die Lösungen der „kopalharzsauren Alkalien“ können durch Metallsalzlösungen (Bleiacetat, Manganosulfat, Zinksulfat) gefällt werden. Man erhält hierdurch „kopalharzsaure Metalloxyde“) (Mangan-, Blei- usw. Resinate), welche in ähnlicher Weise wie die abietinsauren Metalloxyde in Leinöl und Terpentinöl aufgelöst zur Erzeugung von Metallresinatfirnissen verwendet werden können. Mit den Lösungen der Alkaliresinate kann man durch Beimengung von Auflösungen basischer Anilinfarbstoffe und Fällung der erhaltenen Mischungen durch Magnesiumchloridlösung sogenannte Resinatfarben darstellen. Werden letztere in absolutem Alkohol gelöst, so lassen sich Lacke gewinnen, mit denen man auf Porzellan, Glas usw. farbige, glänzende Überzüge erzeugen kann.

Dann werden Copale zur Herstellung von Copalharzseifen für sich oder als Zusatz zu anderen Seifen benutzt. Die Erzeugung von Harzseifen gelang bei den meisten Copalen nur mittelst alkoholischer Lauge. Ihre Hauptverwendung finden die Copale aber in der Lack- und Firnißfabrikation. Sie bilden — neben Dammar — die wichtigsten Rohmaterialien für die Erzeugung der besten Lacke.

Als Ersatzmittel für Copale werden neuerdings die Harzsäureester oder Lackester benutzt, die aus dem Kolophonium dargestellt werden und Verbindungen der Harzsäuren mit höheren oder niedrigeren Alkoholen, Phenolen usw. sind.[2])

O. Ostafrikanische Copale

(Trachylobo-Copale).

a) Sansibar-Copal.

Der Sansibar-Copal ist das recent-fossile Harz von Trachylobium verrucosum (Gärtn.) Oliv. (T. Hornemannianum Hayne, F. Martianum

[1]) Chem. Rev. 1906. S. 73.
[2]) D. R. P. 75119 und 75126.

Hayne, Hymenaea verrucosa Gärtn., Cynometra Spruceana Benth. und wohl auch = Trachylobium mossambicense Klotzsch).[1])

Das Harz wird zwischen dem 5 und 15° südlicher Breite in dem schmalen Küstensaum zwischen Pangane und Kap Delgado an Stellen gegraben, wo es keine Copalbäume mehr gibt, also ähnlich wie der recent-fossile Kaurie-Copal in Neuseeland (vgl. S. 725). Das recente Harz des Baumes heißt „Sandarusi ya m'ti", Baum-Copal, Copal from the tree. Es ist als Balsam in den schizogenen Sekretbehältern enthalten.



Figur 47.
Trachylobium mozambicense (Copal trees).
Dar es Salam. Handzeichnung im Kew-Museum.

Zwischen dem recenten und dem recent-fossilen, echten reifen Sansibar-Copal (gegrabenes Sandarusi) der in tieferen Bodenschichten sich findet, steht im Alter der Chakazzi, der in den oberen Schichten des Bodens dort gefunden wird, wo Copalbäume vor kurzem erst zu Grunde gingen (Kirk). Die Stücke des recent-fossilen Sansibar-Copals — nur dieser kommt im Handel in Betracht — sind mit einer ziemlich dicken Verwitterungskruste bedeckt, die durch „Waschen" oder „Schälen" entfernt wird (Copalwäscherei). Dies geschieht entweder schon an der afrikanischen Küste, oder erst

[1]) Kirk, Journ. Linn. Soc. XI (1871) S. 1 und 479. XV (1877) S. 234. Gilg, Die Stammpflanze des Sansibarcopals. Notizbl. d. k. bot. Geol. Berlin 1896, No. 6 und in Engler, Pflanzenwelt Ostafrikas 1895 B. S. 414. Warburg, Zeitschr. f. trop. Landwirtsch.; III (1899), S. 264. Berichte von Perrot in Lindi.

in Europa oder Amerika. Meist wird die Schicht zunächst oberflächlich abgekratzt, der Copal dann mit Soda- oder Potaschelösung, Kali oder Natronlauge gewaschen und schließlich gebürstet.

Dieser Copal zeigt auf seiner Oberfläche eine eigenartige aus 1—3 mm breiten Facetten bestehende „Gänsehaut“,[1]) die nach Wiesners Untersuchungen eine Verwitterungserscheinung ist, die durch einen Zusammenziehungsprozeß eingeleitet wird.

Der Sansibar-Copal ist der härteste Copal, jedoch weicher als Bernstein, sein spezifisches Gewicht beträgt 1.068.

Den Sansibar-Copal habe ich mit Herrn Stephan[2]) untersucht.

Auf welche Copale sich die früheren Untersuchungen von Unverdorben, Berzelius, Violette, Filhol, Vogel, Friedberg, Schibler u. a., die selbst in Bezug auf die Lösungsverhältnisse untereinander stark differiren, beziehen, ist schwer zu sagen. Erst neuerdings sind (z. B. von Worlée, Hirschsohn u. a.) die Sorten scharf unterschieden worden. Die Analysen ohne genaue Angabe der Sorte oder Provenienz kann ich daher an dieser Stelle übergehen. Kaum irgendwo sonst ist bei der Analyse die Angabe der Sorte so nötig, wie bei den Copalen und Dammarsorten, da sonst die an sich schon große Konfusion nur noch vermehrt wird.

Ich habe daher zunächst die auch äußerlich am besten zu diagnostizierende Sorte, den Sansibar-Copal, untersucht, die zugleich auch die wertvollste Handelssorte ist. Derselbe — sein Aschengehalt beträgt nur 0.12 % — wurde in feingepulvertem Zustande angewendet und zeigte folgende Lösungsverhältnisse, wenn das Pulver längere Zeit mit einem Überschusse des Lösungsmittels digeriert wird. Aceton und Äther löste 34 %, Benzol, Eisessig, Chloroform und Toluol 30 %, Amylalkohol 40 %, Petroläther und Schwefelkohlenstoff 10 %, Ätheralkohol 50 %, Chloroformalkohol 60 %, Benzolalkohol 86 %, Alkohol vollständig bei längerer Digestion.

Nach 8 Wochen war der ganze Copal in Alkohol gelöst. Nur 0.42 % Unreinigkeiten waren zurückgeblieben. Wird Copal eine Zeit lang bei 80° gehalten, so nimmt es etwas an Gewicht zu und löst sich dann sehr leicht in Alkohol.

---

[1]) Über das Vorkommen ähnlicher Wärzchen bei anderen Copalen vgl. Bottler, Über physikal. u. chem. Eigensch. der Copale, Rev. d. Fett- u. Harzindustr. 1906, S. 1.

[2]) Tschirch und Stephan: Ueber den Sansibar-Copal, Arch. d. Pharm. 1896, S. 553. Weitere Details in Stephans Dissertation, Berlin 1896.

Destilliert man Sansibar-Copal, der weder Stickstoff noch Schwefel enthält, mit Wasser oder Kali, so erhält man ein kampferartig riechendes Destillat, welches im Kohlensäurestrom fraktioniert, einen bei 163—165 ⁰ siedenden Anteil enthält, der der Formel $C_{12}H_{20}O$ entspricht.

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{12}H_{20}O$
C = 80.21	80.00 %
H = 10.98	11.11 %

Bei der trockenen Destillation wird neben Buttersäure ein Öl erhalten, das nach der Behandlung mit metallischem Natrium in ätherischer Lösung vier Fraktionen lieferte. Die erste farblose Fraktion (bis 100 ⁰) betrug nur wenige Tropfen, die zweite (150—151 ⁰), etwas gelblich gefärbt und stark lichtbrechend, enthielt einen Kohlenwasserstoff C_7H_{12}:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für C_7H_{12}
C = 87.25	87.50 %
H = 11.83	12.50 %

Die dritte Fraktion (199—201 ⁰) wie die vierte (225—227 ⁰) enthielten beide einen Körper der Formel $C_{28}H_{46}O$:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen) Fraktion 3	Fraktion 4	Berechnet für $C_{28}H_{46}O$
C = 84.74	85.00	84.42 %
H = 11.33	11.35	11.56 %

Schiblers Copalsäure wurde nicht gefunden.

Behufs Darstellung des Reinharzes wurde der Copal in Alkohol gelöst. Das geht nicht leicht von statten, denn weder Erhitzen am Rückflußkühler noch Benutzung des Soxhlet führt zum Ziel. Dagegen wurden gute Resultate durch Digerieren des Pulvers mit Alkohol erhalten, wobei schon nach wenigen Tagen die Hauptmasse in Lösung geht. Die erzielten Lösungen wurden durch Destillation von der Hauptmenge des Alkohols befreit und der Rückstand in angesäuertes Wasser gegossen. Es fiel das Reinharz aus und der Bitterstoff ging in Lösung. Derselbe läßt sich durch Fällen mit Blei, Zerlegen mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther reinigen. Doch war er in analysenreiner Form nicht zu erhalten. Er ist ebenso wie die anderen Harzbitterstoffe nicht glycosidischer Natur. Durch wiederholtes Ausfällen kann das Reinharz ganz vom Bitterstoffe befreit werden. Es schmilzt alsdann bei 112 ⁰ (der Sansibar-Copal beginnt bei 120 ⁰ zu erweichen und ist bei 140 ⁰ geschmolzen). Das Reinharz löst sich

besser als die Rohdroge. Aceton z. B. löst 60 %, Toluol und Benzol 52 %, Äther 90 %, Chloroform 80 %, Petroläther 26 %, vollständig löst es sich in Amylalkohol, Phenol, Anilin, Ätherbenzol, Chloroformalkohol. Die warm bereitete Lösung in Alkohol trübt sich beim Erkalten. In der Kälte löst verdünnte Kalilauge (z. B. 0.1 %) wenig, konzentrierte nichts. Dagegen löst sich bei längerem Kochen das Reinharz sowohl in Kalihydrat wie in Karbonat. Diese Lösung wird durch Zusatz von konz. Kali quantitativ gefällt. Die alkoholische Lösung des Reinharzes reagiert sauer. 0.1 Reinharz verbrauchen bei der Titration 1.7 ccm $^{n}/_{10}$ Kali.

Aldehyde ließen sich im Reinharze nicht nachweisen.

Der Verseifungsversuch mit Kalilauge führte zu keinem Resultate. Es zeigte sich, daß im Reinharze Ester nicht vorhanden sind. Wohl aber wurde durch das lang andauernde, über 10 Wochen fortgesetzte Kochen mit Kalilauge die Harzsäure verändert. Aus der Lauge fiel mit Salzsäure ein Körper aus, der außer in Alkalien auch schon in verdünntem Alkohol und Toluol sich löste, die sauer reagierende Lösung in Alkohol gibt mit Metallsalzen Niederschläge und liefert mit Bleiacetat gereinigt schließlich eine Säure vom Schmelzpunkt 153 °, von der 0.1 g bei der Titration 3.7 ccm $^{n}/_{10}$ Kalilauge verbraucht.

Bei der Analyse des Körpers wurden folgende Zahlen erhalten:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für C_5H_8O
C = 71.20	71.43 %
H = 9.23	9.52 %

Es war also durch Kali eine Oxydation eingetreten. Alkoholisches Kali wirkte ähnlich. Auch mit Schwefelsäure konnte eine Verseifung nicht erzielt werden.

Da nach obigen Versuchen im Copal Harzsäuren zu vermuten waren, wurde das Reinharz in Äther, dem etwas Alkohol zugesetzt war, gelöst und die Lösung mit 1 ‰ Kalihydrat oder 3 ‰ Kalikarbonat ausgeschüttelt. In beide Lösungen traten die Harzsäuren über und im Äther blieben, wenn die Ausschüttelungsflüssigkeiten nichts mehr aufnahmen, die Resene zurück.

Aus den Ausschüttelflüssigkeiten fällt Salzsäure eine reichliche Menge von Harzsäuren aus, die sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie das Reinharz verhalten. Nur bleibt die heiß bereitete alkoholische Lösung auch beim Erkalten klar und der Körper löst sich vollständig in Eisessig. In verdünnten Alkalien gelöst werden die Harzsäuren vollständig durch starkes Kali als Kalisalze abgeschieden. Eine Trennung gelingt also auf diese Weise nicht. Wohl aber erzielt man

eine solche durch eine alkoholische Lösung von Bleiacetat. Ein Teil fällt damit, ein anderer bleibt in Lösung. Der gefällte ist das Bleisalz der Trachylolsäure, der in Lösung bleibende das Bleisalz der Isotrachylolsäure. Das ausgefällte Bleisalz der Trachylolsäure wurde in Alkohol suspendiert und mit Schwefelsäure zerlegt und die alkoholische Harzsäurelösung in Wasser gegossen. Die so erhaltene Trachylolsäure ist farblos und löst sich leicht in absolutem Alkohol, Eisessig, Phenol, Amylalkohol und Anilin, nur zum Teil in Toluol, Chloroform, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°, bei der kristallinischen bei 168°. Sie ist optisch inaktiv und kristallisiert schwer, am besten noch aus alkoholischer Lösung nach Einleiten von Salzsäuregas und aus Eisessig. Hierbei entstehen Sphaerokristalle. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden			Berechnet
über Schwefelsäure getrocknet (Mittel aus 3 Analysen)	bei 80° getrocknet (Mittel aus 2 Analysen)	Sphaerokristalle bei 80° getrocknet	für $C_{56}H_{88}O_8$
C = 75.75	75.65	75.88	75.68 %
H = 10.22	10.10	10.23	9.91 %

Das Kaliumsalz der Trachylolsäure erhält man durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit Kalikarbonat, Eindampfen zur staubigen Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol. Das Kalisalz zeigte folgende Werte:

Gefunden		Berechnet für $C_{56}H_{86}K_2O_8$
K = 7.79	7.86	8.09 %

Damit stimmte die Titration mit $^n/_{10}$ Kali (Auflösen in überschüssigem Kali und Rücktitrieren) überein:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{86}K_2O_8$
K = 7.8	8.09 %

Das Kupfersalz, durch Fällen der Kalisalzlösung mit einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid erhalten, zeigte folgende Werte:

Gefunden		Berechnet für $C_{56}H_{86}CuO_8$
Cu = 6.75	6.26	6.63 %

Ein Eisensalz, durch Versetzen der Kalisalzlösung mit Eisenchlorid erhalten, erwies sich als ein basisches Salz, dem vielleicht die Formel $2\left[\left(C_{54}H_{86}O_4<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3 Fe_2\right]\cdot Fe(OH)_6$ zukommt.

Gefunden		Berechnet
Fe = 6.16	6.35	4.914 %

Methoxyl war in der Trachylolsäure nicht nachzuweisen.

Mit Essigsäureanhydrid im Rohr acetyliert lieferte die Trachylolsäure ein Acetylderivat, das im Gegensatz zur freien Säure in Chloroform, Aceton, Äther, Toluol und Benzol löslich, in Schwefelkohlenstoff und Alkohol nur zum Teil löslich ist, bei 152° schmilzt und folgende Analysenzahlen liefert:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{87}O_8 \cdot CH_3CO$
C = 75.02	74.84 %
H = 9.24	9.68 %

Bei der Benzoylierung wurde ein bei 181° schmelzendes Benzoylderivat erhalten, das sich leicht in Amylalkohol und reichlich auch in Chloroform, in den übrigen Lösungsmitteln nur teilweise löste. Es lieferte folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{87}O_8 \cdot C_6H_5CO$
C = 76.40	76.21 %
H = 9.55	9.27 %

Da es gelungen war, eine Monoacetyl- und eine Monobenzoylverbindung herzustellen, so ist wenigstens ein Hydroxyl im Molekül vorhanden. Da ferner zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind, so kann man die Trachylolsäure schreiben:



$$C_{54}H_{85}O_3(OH)(COOH)_2.$$

Durch konz. Schwefelsäure wird die Trachylolsäure sulfoniert. Konz. Salpetersäure bildet ein stickstoffhaltiges Nitroprodukt neben Pikrinsäure und Oxalsäure.

Schmelzendes Kali bildet neben Oxalsäure einen Körper, der die Reaktionen der Salicylsäure gibt.

Die Zinkstaubdestillation lieferte neben Essigsäure ein Liquidum, das mit Natrium behandelt und dann fraktioniert wurde. Die erste Fraktion (bis 100°) wurde von wenigen Tropfen einer aromatischen Flüssigkeit gebildet, die nitriert kein Nitrobenzol bildete. Fraktion 2 (170—200°) und 3 (200—240°) waren gelb. Fraktion 4 (240—250°) war grün und bildete die Hauptmenge. Sie wurde refraktioniert und so ein bei 245—247° siedender Anteil erhalten, der 87.56 bezw. 87.52 % C und 11.03 bezw. 11.24 % H enthielt. Dieser Fraktion dürfte der oben erwähnte Kohlenwasserstoff C_7H_{12} zu Grunde liegen, der aus den Produkten der trockenen Destillation isoliert worden war.

Weiter oben ist erwähnt, daß man durch Bleiacetat von der Trachylolsäure eine andere Säure, die Isotrachylolsäure, abtrennen kann, deren Bleisalz nicht ausfällt, sondern in Lösung bleibt. Filtriert man daher das trachylolsaure Blei ab und fügt Schwefelsäure zum

Filtrat, so fällt Bleisulfat und diese zweite Säure bleibt im Alkohol gelöst. Sie kann durch Fällen mit Wasser isoliert werden.

Der Isotrachylolsäure kommt, wie schon ihr Name andeutet, die gleiche Formel zu wie der Trachylolsäure. Sie schmilzt aber bei 105—107° und unterscheidet sich durch folgende Eigenschaften von der Trachylolsäure:

Trachylolsäure.	Isotrachylolsäure.
Nur wenig löslich in Aceton, Äther und Chloroform;	Leicht und vollständig löslich in Äther, Aceton und Chloroform;
wird in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat gefällt;	wird nicht gefällt;
Schmelzpunkt 168°	Schmelzpunkt 105—107°
Acetylderivat nur wenig in Schwefelkohlenstoff löslich.	Acetylderivat vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich.

Auch Isotrachylolsäure ist optisch inaktiv. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Die Lösung fluoresziert stark grün. Sie löst sich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, nicht in Benzol und Toluol. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{88}O_8$
C = 75.89	75.68 %
H = 9.90	9.91 %

Die Titration mit $^{n}/_{10}$ Kali ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{56}H_{86}K_2O_8$
K = 7.8	8.09 %

Das Kupfersalz ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{86}CuO_8$
Cu = 6.60	6.63 %

Mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 190° acetyliert lieferte die Isotrachylolsäure ein Acetylderivat, das in Chloroform, Äther, Toluol, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, schwer in Alkohol, nicht in Petroläther löslich war, bei 82° schmolz und folgende Analysenzahlen lieferte:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{56}H_{87}O_8 \cdot CH_3CO$
C = 74.66	74.84 %
H = 9.04	9.68 %

Wir dürfen daher auch in der Isotrachylolsäure eine Hydroxylgruppe annehmen und, da sie zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält, ihr ebenfalls die Formel $C_{54}H_{85}O_3 \cdot OH \cdot (COOH)_2$ geben.

Die Menge der im Sansibar-Copal enthaltenen Trachylolsäure beträgt 80 %, die der Isotrachylolsäure 4 %.

Schüttelt man eine ätherische Reinharzlösung mit Alkalien aus, so wird schließlich ein Punkt erreicht, wo letztere nichts mehr auflösen. Im Äther sind alsdann die Resene und das ätherische Öl gelöst. Durch Destillation mit Wasserdampf kann letzteres abgetrennt werden. Seine Menge beträgt ca. 3 %. Das Resengemisch wird alsdann durch Erhitzen mit Kali von allen anhängenden kalilöslichen Substanzen befreit, dann das Kali mit Wasser entfernt und mit Äther erschöpft. Der Äther nimmt α-Copaloresen auf.

Der sehr indifferente Körper ist in Alkohol löslich. Die Lösung reagiert neutral. Er löst sich auch in Aceton, Chloroform, Eisessig, schwerer in Benzol und Toluol, nicht in verdünnter oder starker Kalilauge, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Er läßt sich nicht acetylieren. Seine alkoholische Lösung drehte links und zwar war $[\alpha]_D = - 12.56^0$.

Analysiert lieferte α-Copaloresen folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{41}H_{68}O_4$
C = 78.98	78.85 %
H = 10.89	10.90 %

Der in Äther unlösliche Anteil des Resengemisches enthält das β-Copaloresen. Dasselbe löst sich in Aceton, Chloroform, Alkohol, Ätheralkohol, ist dagegen unlöslich in Alkalien, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Äther. Es ist ebenfalls nicht zu acetylieren, seine Lösung reagiert neutral. Sie ist optisch inaktiv.

Analysiert liefert β-Copaloresen folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{25}H_{38}O_4$
C = 74.83	74.62 %
H = 9.68	9.45 %

b) Mosambique-Copal.

Der Copal von der Küste von Mosambique wird von Gilg[1]) ebenfalls ein Trachylobium verrucosum Gärtn. (= T. mossambicence und T. Hornemannianum)[2]) abgeleitet. Er ähnelt dem Sansibar-Copal, ist aber etwas weniger hart.

[1]) Notizbl. d. k. bot. Gart. Berlin 1897, No. 9.

[2]) Klotsch unterschied aber den (Madagassischen) Copalbaum (T. Hornemanninum) von Tr. mossambicence. Die Identität dieser Bäume unter sich und mit T. verrucosum wird auch von anderer Seite bezweifelt.

c) Madagascar-Copal.

Auch dieser wird von Trachylobium verrucosum abgeleitet.

d) Inhambane-Copal.

Dieser Copal[1]) (Staka, Stakate, Inthlaka der Eingeborenen), der sehr verschieden beschrieben wird, soll von Copaiba conjugata (Bolle) O. Ktze. (Gorskia conjugata Bolle, Copaifera Gorskiana Bth.) oder Copaifera Mopane J. Kirk stammen. Er wird in Mosambiques und Nyassa gesammelt, wo sich große Copalwälder finden.

Dieser Copal ist abweichend von dem Sansibar-Copal, zeigt z. B. niemals die Gänsehaut. Er ähnelt dem westafrikanischen Accra-Copal und gehört wohl auch zu diesen.

e) Deutsch-ostafrikanische Copale.

Der wichtigste dieser ostafrikanischen Copale ist der Lindi-Copal. Er scheint von der gleichen Stammpflanze wie der Sansibar-Copal zu stammen.

Alle diese ostafrikanischen Copale (a—e) sind recent-fossil, sie sind bis auf den Sansibar-Copal noch nicht untersucht. Die recenten Lindi-Copale (harter und weicher Baum-Copal, weißer Baum-Copal, Kugel-Copal) besitzen für den Handel keine Bedeutung.

B. Westafrikanische Copale
(Copaibo-Copale).

Dieselben sind ebenfalls recent-fossil und werden gegraben. Sie liegen bis zu 10 Fuß tief in Sand, Lehm und Mergel eingebettet. Sie zeigen oft eine Verwitterungsschicht auf der Oberfläche, werden aber auch (z. T. schon in Afrika) gewaschen; die mit Verwitterungskruste werden in Europa mit Kalilauge gewaschen. Ihr Bezirk reicht in Westafrika vom 8° n. B. bis 14° s. B. von Sierra Leone bis Benguela. Die Hauptmenge liefert Angola und Benguela (im Süden).[2])

---

[1]) Vgl. Thisselton Dyer, Journ. Linn. Soc. 20, p. 406. Kew Bulletin 1888. Engler, Die Pflanzenwelt Ostafrikas. B. Nutzpflanzen 1895.

[2]) Vgl. z. B. Welwitsch, Observat. on the origin and the geograph. distribution of the gum Copal in Angola Journ. Linn. Soc. IX. Auch Wiesner, Rohstoffe.

Ihre genaue Abstammung ist unsicher, doch scheinen alle von Caesalpinioideen, viele von Copaiferaarten zu stammen. Ich verdanke E. H. Worlée in Hamburg Material sicherer Provenienz von allen westafrikanischen Copalen. Ich untersuche dasselbe z. Z. mit Herrn Rackwitz.[1])

a) Sierra Leone-Copal.

Der junge Copal von Sierra Leone soll nach Daniell von Guibourtia copallifera Benn. stammen. Er gleicht in der Härte den südamerikanischen Copalen. Der Kiesel-Copal bildet rundliche „Rollsteine“. Er ist der härteste der westafrikanischen Copale. Sierra Leone-Copal kommt auch aus Dahomé (Worlée).

Der mir vorliegende Sierra Leone-Copal sicherer Provenienz bildete hellgelbliche, mehrere Zentimeter große kugelige und stalaktitische Stücke mit wulstiger Oberfläche und glasigem Bruch. Geruch sehr schwach terpentinähnlich.

In Alkoholäther waren unlöslich 45 %. Aus ätherischer Lösung gingen an Kali 14 %.

b) Accra-Copal.

Der mir vorliegende Accra-Copal sicherer Provenienz bildete ungleich große, sehr unregelmäßige, klare gelbliche, halbklare oder trübe Stücke mit deutlicher Verwitterungsschicht, Knollen, Platten. Geruch angenehm an Kampfer erinnernd.

In Alkoholäther waren unlöslich 47.5 %. Aus ätherischer Lösung gingen an Kali 25 %.

c) Benin-Copal.

Der mir vorliegende Benin-Copal sicherer Provenienz bildete verhältnismäßig kleine kugelige oder knollige oder stalaktitische Stücke mit deutlicher Verwitterungsschicht und meist glasigem Bruch. Geruch schwach und wenig angenehm.

In Alkoholäther waren unlöslich 37.5 %. Aus ätherischer Lösung gingen an Kali 15 %.

---

[1]) Säure- und Jodzahlen bestimmte von den westafrikan. Copalen neuerdings Worstall, Am. chem. soc. 1903.

d) Kamerun-Copal.

Dieser Copal stammt wahrscheinlich von einer Copaiferaart.

Der mir vorliegende Kamerun-Copal sicherer Provenienz bildete schöne große hellgelbliche oder hellgelb-rötliche knollige außen weiß bestäubte Stücke, die einen klaren oder fast klaren Bruch zeigten. Geruch schwach aber angenehm, cedernholzartig.

In Alkoholäther waren unlöslich 42.5 %. Aus ätherischer Lösung gingen an Kali 15 %.

Es war das der schönste der westafrikanischen Copale. Spez. Gewicht 1.08. Härte wie die des Steinsalzes (Wiesner).

e) Gabun-Copal.

Dieser Copal wird von Wiesner beschrieben. Beim Zerkauen haftet das Pulver an den Zähnen. Spezifisches Gewicht 1.073.

f) Loango-Copal.

Der mir vorliegende Loango-Copal (weißer-Angola) sicherer Provenienz bildete sehr ungleich große bald rundlich-kugelige oder stalaktitische, bald unregelmäßige, hellgelbliche bis rötlich gelbe Stücke mit geringer Verwitterungsschicht untermischt mit Pflanzenteilen. Geruch schwach und wenig angenehm, terpentinähnlich, muffig.

In Alkoholäther waren unlöslich 37.5 %. Aus ätherischer Lösung gingen an Kali 35 %. Spezifisches Gewicht 1.064 (Wiesner).

g) Congo-Copal.

Nach Gilg soll der weiße Congo-Copal von Copaifera Demeusii Harms abstammen,[1]) aber auch Cynometra sessiliflora Harms dort Copal liefern.

Der mir vorliegende Congo-Copal sicherer Provenienz bildete sehr unregelmäßige, vielfach eckige Stücke von hellgelblicher bis braunrötlicher Farbe. Verwitterungsschicht dünn, Bruch glasig, Geruch schwach nach Copaivabalsam.

In Alkoholäther waren unlöslich 42.5 %. Aus ätherischer Lösung gingen an Kali 28 %.

[1]) Chem. Rev. d. Fett- und Harzindustrie 5 (1898) S. 175.

h) Angola-Copal.

Unter diesem Namen werden oft Angola-, Benguela- und Congo-Copale vereinigt.

Der mir vorliegende Angola-Copal (rot) sicherer Provenienz bildete kleine, deutlich rötlich-gelbe, unregelmäßige, meist rundliche Stücke mit oft warziger Verwitterungsschicht und glasigem Bruch. Geruch gering, muffig, kautschukähnlich.

In Ätheralkohol waren unlöslich 45 %. Aus ätherischer Lösung gingen an Kali 55 %.

i) Benguela-Copal.

Der mir vorliegende Benguela-Copal (weiß) bildete ein ziemlich unreines Gemisch heller und dunkeler Stücke, Kugeln, Stalaktiten und Platten sehr verschiedener Größe mit oft wulstiger Oberfläche, da und dort ist eine Verwitterungsschicht sichtbar. Geruch schwach.

In Ätheralkohol waren unlöslich 36 %. Aus ätherischer Lösung gingen an Kali 21.5 %.

C. Südamerikanische (Brasil-)[1] Copale
(Hymenaeo-Copale).

Diese Copale oder amerikanischen Animes stammen von noch jetzt lebenden Hymenaea-Arten, hauptsächlich wohl von Hymenaea Courbaril L., in der Provinz Amazonas, Guayana und Venezuela, („Resina de algarrobo“) dann wohl auch von H. stilbocarpa Hayne in Parahiba da Norte und anderen Arten. Sie werden vom Baum abgelesen oder von den Wurzeln abgelöst. Es sind sehr weiche Copale.

Säure und Jodzahlen bestimmte bei brasilianischen Copalen neuerdings Worstall.[2])

2. Copaivabalsam.

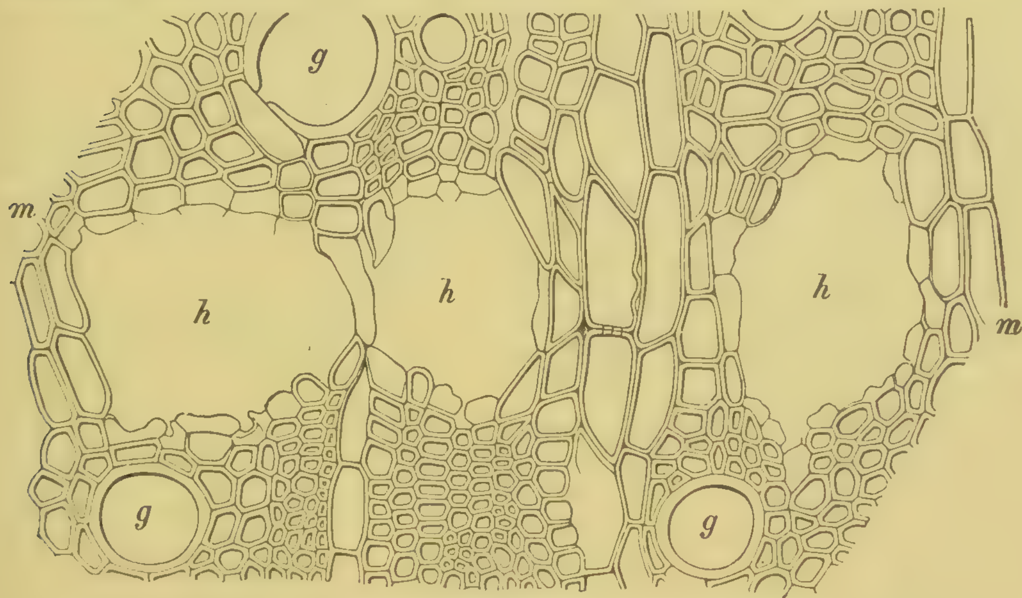
Die Copaivabalsame sind die Harzbalsame einiger Copaiba-(Copaifera-)Arten Südamerikas. C. Jacquinii (Venezuela: Maracaibo) C. Langsdorffii (Brasilien: Bahia, Ceara), C. coriacea (Brasilien), C.

[1]) Unter dem Namen Brasil-Copal ist bisweilen eine westafrikanische Sorte im Handel.

[2]) Am. chem. soc. 1903.

guyanensis (Nordbrasilien, Guyana) u. a. Der sogen. afrikanische Copaiva- oder Illurinbalsam ist seiner Provenienz nach nicht sicher bekannt, vielleicht stammt er von einer Hardwickia.

Das Holz der Copaibaarten ist von einem anastomosierenden Netze schizolysigener Harzkanäle durchzogen.[1]) Bohrt oder schneidet man das Holz an, so findet daher schon nach kurzer Zeit ein außerordentlich reichlicher Erguß von Balsam statt.



Figur 48.
In lysigener Erweiterung begriffene Harzkanäle aus dem Holze von Copaifera Langsdorffii nach Entfernung des Sekretes. m Markstrahl. Querschnitt.
Tschirch del.

Die Gewinnung erfolgt z. B. bei Para in der Weise,[2]) daß man in die gewaltigen Stämme der Copaibabäume mit der Axt eine nach vorn geneigte, etwa einen Quadratfuß breite „Kammer" einhaut, die durch das Splintholz hindurch bis zum Kernholz reicht und in welche ein von Blättern umhülltes Rindenstück eingeschoben wird. Dies leitet den Balsam in das untergestellte Blechgefäß. Eine Kammer liefert oft 50 l.

[1]) Karsten, Bot. Zeit. 1857 S. 316. Tschirch, Angew. Pflanzenanatomie und Ber. d. bot. Ges. 1888, S. 2. Eykmann, Een bezoek aan 's lands plantentuin te Buitenzorg 1887. Guignard, l'appareil sécréteur des Copaifera. Bull. soc. bot. France 1892, p. 233. Abbild. im botanischen Teile dieses Buches (Cap. Schizogen. Sekretbeh.).

[2]) R. Cross im Report to the Under Secretary of State for India 1877, (Bot. Jahrb. 1877, S. 835). Engel, Zeitschr. Ges. f. Erdkunde 1870. Aubert, Product. du copahu en Amazonas, Journ. pharm. chim. 1886, p. 309. Peckolt, Pharm. Rundsch. 1892. Auch Bot. Zeit. 1857, S. 316. Ernst, la exposicion nacional de Venezuela. Caracas 1886.

Das Lichtbrechungsvermögen der Copaivabalsame stimmt etwa mit dem der Stärke von Canna edulis überein. Die Körner dieser Stärke sind daher in dem Balsam kaum zu sehen, während Kartoffelstärke deutlich hervortritt. Ist der Balsam verfälscht, so hat er auch ein anderes Lichtbrechungsvermögen (Wiesner). Der Brechungsexponent beträgt gewöhnlich 1.510 und sinkt nicht unter 1.508.

Der Parabalsam enthält 60—90%, der Maracaibobalsam etwa 40% ätherisches Öl. Der letztere ist daher erheblich dicker.

Ich habe diese Balsame mit Herrn Keto untersucht.[1])

Die Copaivabalsame sind oft untersucht worden, und ich habe bereits oben (S. 121 ff.) über die wichtigsten Resultate der früheren Untersuchungen berichtet. Die älteren Untersuchungen rühren von Gerber, Stolze, Durand, Ader, Blanchet, Lecanu, Pelletier, Planche und Guilbert her. Die späteren sind von Schweitzer, H. Rose, Hess, Posselt, Strauss, Flückiger und Fehling.

Drei Sorten Copaivabalsam sind jetzt im Handel: Para-, Maracaibo- und Illurinbalsam.

Der erste, welcher kristallinische Bestandteile im Copaivabalsam beobachtete, war Pelletier (1820). Stolze trennte (1826) die Harze mittelst Magnesia. Ader (1829) das Öl vom Harz mit Natronlauge, Gerber zerlegte (1829) das Harz durch Petroleum in zwei Anteile. Schweitzer war der erste, der (1829) aus einem Balsam unbekannter Provenienz durch Behandeln mit Ammoniak eine kristallinische Harzsäure in größerer Menge isolierte. Diese „Copaivasäure" analysierte Rose (1834) und gab ihr zuerst die Formel $C_{10}H_{16}O$ resp. $C_{40}H_{64}O_4$, dann (1841) die Formel $C_{45}H_{70}O_4$. Auch Hess analysierte (1839) die Copaivasäure. Er formuliert: $C_{40}H_{62}O_4$.

Die erste Untersuchung einer kristallinischen Harzsäure aus einem Balsam bekannter Provenienz nahm Fehling (1841) vor, der im Bodensatz eines Parabalsams die später Oxycopaivasäure genannte Harzsäure auffand und analysierte. Er gab ihr die Formel $C_{20}H_{28}O_3$ resp. $C_{40}H_{56}O_6$ (Schmp. gegen 120°). Daß auch einmal Balsam im Handel vorkommt, der keine an Alkali gehenden Substanzen (sog. Harzsäuren) enthält, zeigten (1844) Simon und (1849) Posselt. Posselt analysierte die zwei von ihm isolierten Resene. Flückiger gab (1867) eine Trennungsmethode der Harzsäuren mit Ammonkarbonat an. Er sah ferner Kristalle in einer Probe Trinidatbalsam, die bei 116—117° schmolzen.

Der zweite gut studierte Harzsäure eines Balsams bekannter Provenienz isolierte Strauss (1868) aus Maracaibobalsam durch Aussalzen der Natronharzseifen mit Chlorammon, Fällen der nicht aussalzbaren Seifenlösung mit Salzsäure und Umkristallisieren. Er gibt dieser Metacopaivasäure die Formel $C_{22}H_{34}O_4$ (Schmp. 205—206° C.). Strauss betont die Ähnlichkeit dieser seiner Säure mit der Gurjunsäure $C_{44}H_{68}O_8$, die Werner (1862) aus Gurjunbalsam isoliert hatte. Die angeblich kristallinischen Harzsäuren von Rush (1879) sind nicht näher charakte-

[1]) Tschirch und Keto, Über die Harze der Copaivabalsame, Arch. d. Ph. 1901, S. 548. Vgl. auch Keto, Über die Harze der Copaivabalsame, Akademische Abhandlung, Helsingfors 1901.

risiert worden. Eine der Straussschen Säure verwandte hatte wohl auch Brix (1881) in Händen.

Nicht Säure-, sondern Alkoholcharakter besitzen die aus Gurjunbalsam isolierten sog. „Copaivasäuren“ des Handels von Gehe, Trommsdorff und Merck, die Flückiger (1878), Brix (1881), Mach (1894) untersuchten. Brix gibt einem dieser Körper die Formel $C_{20}H_{28}(OH)_2$, Mach formuliert die von ihm Metacholestol genannte Substanz: $C_{15}H_{23}OH$. Ich nenne den Körper Gurjuresinol (s. oben S. 501).

In den letzten Jahren ist unter dem Namen „Afrikanischer Copaivabalsam“ oder Illurinbalsam ein neuer Balsam im Handel aufgetaucht, der auch von einer Copaifera oder einer Art der nahe verwandten Gattung Hardwickia stammt. Bereits Umney beobachtete (1891) reichliche Kristallbildung in diesem Balsam.[1]) Er studierte die Kristalle, erkannte ihren Säurecharakter und stellte Salze davon her. Weder er, noch Peinemann, der (1894) die Kristalle wieder fand,[2]) und durch Grubemann kristallographisch bestimmen ließ,[3]) haben den Körper analysiert.

Das ätherische Öl des Copaivabalsams enthält das Sesquiterpen Caryophyllen = $C_{15}H_{24}$ (Wallach). Bei der Oxydation des Öles aus Parabalsam erhielten Levy und Engländer krist. asymmetrische Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$, bei der Oxydation des Öles aus Maracaibobalsam erhielt Brix Terephtalsäure.

Bei der Untersuchung der Copaivabalsame haben wir uns des bei den Coniferenharzen bewährten Verfahrens der fraktionierten Ausschüttelung mittelst Ammonkarbonats und Natriumkarbonats bedient um feststellen zu können, daß — ganz wie bei den Coniferenharzen — neben wechselnden Mengen ätherischen Öles viel amorphe und wenig kristallinische Harzsäuren und außerdem ein oder mehrere Resene sich in den Balsamen finden. Nur die kristallinischen Bestandteile sind Gegenstand eingehenderer Untersuchungen gewesen.

a) Maracaibo-(Venezuela-)Copaivabalsam.

Zur Untersuchung gelangten zwei Proben, eine verbürgt echte Sorte von der Firma Gehe & Cie. in Dresden und ein Bodensatz von der Firma Carl Haaf in Bern.

Die von der Firma Gehe & Cie. gelieferte Probe war ganz klar, ziemlich dickflüssig und besaß eine braungelbe Farbe mit schwach grüner Fluoreszenz. Der Geruch war typisch aromatisch, der Geschmack bitterlich und kratzend. Das spezifische Gewicht betrug 0.999, die Säurezahl 85.4, die Esterzahl 6.7 (beides Mittelzahlen von mehreren Analysen), die Jodzahl 159.2. Mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ließ sich der Balsam in allen Verhältnissen klar mischen, ebenso mit Äther in nicht allzugroßem Überschusse

[1]) Afrikan. Copaiba Pharm. Journ. 22 (1891), p. 149 und 24 (1893) p. 215.

[2]) Apoth. Zeit. 1894, S. 8.

[3]) Ebenda.

(1 Vol. Balsam, 19 Vol. Äther). Bis zu 2 Vol. Petroläther gaben auch eine klare Lösung, fügte man mehr hinzu, so entstand eine gelbliche, flockige Fällung. Eine Mischung mit dem gleichen Volumen Alkohol absol. war trübe und setzte nach einigem Stehen weißliche Flocken ab, die beim vermehrten Zusatze von Alkohol sich nicht lösten. Ähnlich verhielt sich der Balsam zu 95% Alkohol, Aceton und Eisessig. Mit dem Flückigerschen Reagens entstand keine Rotfärbung.

Um stark wirkende Chemikalien, welche die zu untersuchenden Körper angreifen und verändern konnten, zu vermeiden, schlugen wir verschiedene Wege ein, um durch möglichst indifferente Mittel eine Trennung der verschiedenen Bestandteile herbeizuführen. Alle diese Versuche gaben jedoch keine annehmbaren Resultate und es wurde bald klar, daß man auf diesem Wege nicht zum Ziele kommen konnte.

Petroläther, im Überschuß hinzugefügt, verursachte zwar in allen Proben eine braune, flockige Fällung, diese war aber stets so gering, daß damit nichts anzufangen war. Hier machte sich schon eine sehr unangenehme Eigenschaft dieser Harzsubstanzen bemerkbar, die diese Untersuchung ungemein erschwerte. Eine in einem gewissen Lösungsmittel an und für sich ganz unlösliche Substanz kann, wenn fremde Harzsubstanzen zugegen sind, teilweise oder sogar vollkommen löslich werden.

Alle in Arbeit genommenen Proben gaben sowohl Säure- als Esterzahlen. Es war folglich anzunehmen, daß man mit Alkalien eine Trennung erreichen konnte. Die Gefahr lag aber nahe, daß möglicherweise vorhandene esterartige Verbindungen dabei verseift würden. Um dieses zu vermeiden, wurden Versuche mit äußerst schwacher, $^1/_2$ %iger Sodalösung gemacht. Die ätherische Lösung des Balsams wurde mit der Sodalösung geschüttelt, und, nachdem die gebildeten Schichten sich geklärt hatten, die Soda-Harzseifenlösung abgetrennt. Die aus dieser Lösung mit Salzsäure ausgefällten Harzsäuren gaben aber stets Esterzahlen, obwohl im Verhältnis zu den Säurezahlen niedrigere als der Rohbalsam selbst. Ein Teil der die Esterzahlen verursachenden Substanzen war also auch in dieser schwach alkalischen Flüssigkeit löslich. Alle Versuche, diese Körper von den Beimengungen zu trennen, waren erfolglos, so daß sie im folgenden ganz außer Acht gelassen wurden.

Die ausgefällten Harzsäuren sehen im Wasser verteilt ganz weiß aus, lösten sich aber nach dem Trocknen an der Luft in Alkohol mit gelbbrauner Farbe. Es war augenscheinlich, daß hier ein Gemisch vorlag. Die nächsten Versuche gingen nun darauf aus, dieses Gemisch in einzelne Bestandteile zu zerlegen. Die Straussche Methode.

durch Aussalzen mit Salmiak in alkalischer Lösung eine Trennung herbeizuführen, erwies sich nicht vorteilhaft. Beim Zufügen von Salmiak in großem Überschusse entstand zwar eine Fällung, diese setzte sich aber so langsam ab und war von so zäher und schmieriger Konsistenz, daß es schwierig war, damit etwas anzufangen. Die Ausbeute schien übrigens ganz abhängig zu sein von der angewandten Menge Salmiaklösung; setzte man sehr viel von dieser hinzu, so fiel beinahe alles aus, in Lösung blieben nur Spuren. Bessere Erfolge wurden erhalten, wenn man nach dem Verfahren von Flückiger eine ätherische Lösung der Harzsäuren mit Ammoniumkarbonatlösung schüttelte. Ein Teil ging dabei in die Ammoniumkarbonatlösung über, der Rest konnte mit Sodalösung ausgeschüttelt werden. Auf Grund dieser Vorprüfungen wurde folgende Trennungsmethode eingeschlagen.

Der Balsam wurde in Portionen zu je 700 g in seinem gleichen Volumen Äther gelöst und die Lösung mit 5% Natriumkarbonatlösung so lange ausgeschüttelt, wie noch etwas aufgenommen wurde. War dieser Punkt erreicht, so wurde noch einige Mal mit 1% Kalilauge geschüttelt, um minimale Mengen von nur in Kalihydrat löslichen Substanzen, die nicht näher berücksichtigt wurden, zu entfernen. Man muß bei diesem Verfahren stets den sich verflüchtigenden Äther wieder ersetzen, weil sonst die konzentrierte Harzlösung mit der Sodalösung eine Emulsion bildet.

Die so behandelte Ätherlösung enthielt jetzt nur ätherisches Öl und gegen Alkalien indifferente Harzkörper, Resene. Um diese voneinander zu trennen, wurde der Äther auf dem Wasserbade zuerst abgedampft und dann das ätherische Öl mit Wasserdampf übergetrieben Das übergegangene Wasser nahm hierbei einen sehr intensiven, bitteren Geschmack an. Ganz frei von Ölen konnten die Resene auf diese Weise kaum erhalten werden; eine Probe gab nach 5 Monate dauerndem, täglichem Destillieren noch immer Spuren von Öl ab.

Die abgetrennten Harzseifenlösungen wurden jedesmal erwärmt, um den Äther zu verjagen und nach dem Erkalten mit Salzsäure gefällt. Wenn der Äther verdampft war, kam es oft vor, daß die Flüssigkeit nach dem Erkalten von ausgefallenen Harzseifen trüb und dickflüssig wurde, sodaß sie sich nicht filtrieren ließ. Diesem konnte abgeholfen werden, indem man die Masse wieder erhitzte (wobei sie sich klärte) und mehr Wasser hinzufügte. Die Harzsäuren fielen stets als mehr oder weniger schmierige, braun gefärbte Massen aus, die durch Kneten mit Wasser ein wenig festere Konsistenz annahmen. Die Filtrate von den ersten Ausschüttelungen ließen neben dem Geruch nach dem ätherischen Öle auch einen solchen nach Fettsäuren erkennen.

Mit Soda neutralisiert, schieden sie beim Abdampfen auf dem Wasserbade braune, amorphe Flocken in geringer Menge ab.

Um mitgerissenes Öl und gegen Alkali indifferente Harzkörper zu entfernen, wurden die Harzsäuren nochmals in Äther gelöst und wiederum ausgeschüttelt. Beim Auflösen in Äther bildet sich oft eine untere, dickflüssige, dunkelbraun gefärbte Schicht; diese besteht aus bei der Fällung mit Salzsäure unangegriffen gebliebenen Harzseifen nebst Spuren von einem bitter schmeckenden Stoffe. Durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser erhält man eine klare Ätherlösung. Diese wurde dann mit 5% Ammoniumkarbonatlösung solange ausgeschüttelt, als diese noch faßbare Mengen aufnahm. Die abgetrennten wässerigen Lösungen der Ammoniakharzseifen wurden, wie oben beschrieben ist, von Äther befreit und mit Salzsäure gefällt. Die Harzsäuren fielen in sehr fein verteilten, voluminösen Flocken aus, die sich sehr langsam zu Boden setzten. Auf dem Filter gesammelt, bildeten sie ein lockeres Pulver, das sich gut auswaschen ließ. Die Menge war verhältnismäßig gering. Nachdem die Harz-Ätherlösung mit Ammoniumkarbonatlösung erschöpft war, wurde sie mit sehr verdünnter Salzsäure geschüttelt, um die darin gelösten Ammoniakharzseifen zu zerlegen. (Dieses ist notwendig, weil sonst bei der nachherigen Behandlung mit Soda alles auf einmal in Lösung geht und beim Ansäuern als eine sehr klebrige Masse ausfällt.) Nach der Entfernung der Salzsäure wurde dann mit 5% Natriumkarbonatlösung, solange diese noch etwas aufnahm, geschüttelt. Die ersten Portionen lieferten gelblich gefärbte, klebrige Massen, welche beim Kneten mit kaltem Wasser hart und brüchig wurden, beim Erwärmen aber sich leicht in silberglänzende Stränge ausziehen ließen. Die letzten gaben mehr farblose und körnige Produkte.

Die Menge der mit Ammoniumkarbonat ausgeschüttelten Harzsäuren war, wie schon gesagt, ziemlich gering. An der Luft getrocknet, stellten sie ein gelblich weißes, lockeres Pulver dar, das völlig geruch- und geschmacklos war. Sie waren in Alkohol, Äther und Chloroform leicht, in Benzol bis auf einen kleinen Rückstand, in Petroläther gar nicht löslich. Die Lösungen waren braun-gelbbraun gefärbt. Eine wässerige Lösung ihrer Alkalisalze wurde erst durch einen sehr großen Überschuß von Alkali gefällt. Die alkalische Lösung gab mit Baryumhydrat, resp. -chlorid versetzt eine weiße, flockige Fällung. Das ausgefällte Baryumsalz wurde auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Das Filtrat und die vereinigten Waschwässer wurden vorsichtig mit Salzsäure im Überschuß versetzt, wobei die gelösten Harzsäuren in feinen, weißlichen Flocken ausfielen. Nach dem Aus-

waschen und Trocknen an der Luft nahmen sie ein ganz ähnliches Aussehen an, wie die mit Baryum noch nicht behandelte Substanz. Die Farbe war zwar ein wenig heller, die Lösungen waren aber bräunlich gefärbt. Trotz Versuchen mit allen möglichen Kristallisationsmitteln unter den verschiedensten Bedingungen war es nicht möglich, eine kristallisierende Substanz zu erhalten. Da allem Anschein nach ein Gemisch vorlag, so mußte folglich auf ein weiteres Studium dieser Substanzen verzichtet werden. Ebensowenig Erfolge waren mit den ausgefällten Baryumsalzen zu erreichen. Durch Lösen in schwefelsäurehaltigem Alkohol, Filtrieren und Gießen in schwefelsäurehaltiges Wasser wurden die freien Säuren als bräunliche, voluminöse Flocken erhalten, die nach dem Trocknen an der Luft ein ähnliches Aussehen annahmen wie das Ausgangsmaterial, nur waren sie ein wenig dunkler gefärbt. Alle Kristallisationsversuche waren resultatlos.

Die mit Natriumkarbonat ausgeschüttelten Harzsäuren machten den Hauptteil des in dem Balsam vorkommenden Harzes aus und betrugen ungefähr 25—30% der ganzen Balsammenge. Es lag hier ein Gemisch von verschiedenen Substanzen vor, die äußerst schwierig zu trennen waren. Es dauerte daher lange Zeit, bis wir daraus einen einheitlichen Körper isolieren konnten. In Wasser vollkommen unlöslich, war dieses Gemisch in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Siedehitze leicht, in der Kälte dagegen ziemlich schwer löslich. Nur Petroläther löste nicht vollständig, es blieb eine braun gefärbte, amorphe Substanz zurück. In 1—2% Kali- respektive Natronlauge löste es sich leicht, setzte man aber ein wenig mehr Alkali hinzu, so entstand ein gelblich weißer, seifenartiger Niederschlag. Die nach dem Absetzen abfiltrierte Mutterlauge war intensiv gelb gefärbt und schied beim Ansäuern äußerst fein verteilte, gelbe Flocken in geringer Menge ab. Durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen der Harzseifen mit Kali konnten diese bis zu einem gewissen Grade gereinigt werden, waren aber immer schmierig, stark gefärbt und gaben fluoreszierende Lösungen.

Ein Versuch, durch Darstellung der Baryumverbindungen eine Trennung zu erreichen, mißlang auch. Versetzte man die wässerige Lösung der Harzseifen mit Barytwasser oder einer Baryumsalzlösung, so entstand ein sehr voluminöser, pulveriger Niederschlag, der äußerst schwer auszuwaschen und zu trocknen war. Die trockenen Baryumsalze waren nicht vollständig in Äther löslich, ein kleiner, stark braun gefärbter Anteil blieb stets ungelöst zurück. Die Ätherlösung war aber auch ziemlich stark gelb gefärbt, sodaß die Trennung nicht vollständig war. Ein Versuch, die scharf getrockneten Baryumverbindungen, mit Sand verrieben, nach dem Soxhletschen Verfahren mit Petroläther

zu extrahieren, gab im Anfange ziemlich farblose Produkte, nach einigen Minuten aber klebte die in der Patrone befindliche Harzmasse zusammen und verstopfte alles.

Die besten Resultate wurden durch Ausfällen mit alkoholischer Bleiacetatlösung gewonnen. Fügte man eine solche zu einer alkoholischen Lösung der Harzsäuren, so entstand ein stark braun gefärbter Niederschlag, die Hauptmenge der Säuren blieb in Lösung. Wurde das Filtrat unter Umrühren in destilliertes Wasser gegossen, so fielen sie als voluminöse, fein verteilte Bleisalze aus. Diese wurden gesammelt, ausgewaschen und in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig gelöst. Durch Ausfällen mit Wasser erhielt man die freien Harzsäuren. Diese waren nun ziemlich farblos geworden, lösten sich mit schwach gelber Farbe ohne merkbare Fluoreszenz, behielten aber immer ihre klebrige Konsistenz. Durch wiederholtes Auflösen in schwacher Kalilauge und Fällen mit Kali im Überschuß konnten sie einigermaßen gereinigt werden, sodaß eine wässerige Lösung von diesen Kaliseifen beim Zufügen von Salzsäure die freien Harzsäuren als ein voluminöses, in der Kälte sich nicht zusammenballendes Pulver ausfallen ließ. Nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft wurden sie dann in dem doppelten Gewichte Alkohol gelöst, die noch heiße Lösung mit soviel Wasser versetzt, daß eine schwache Trübung entstand und dann der Ruhe überlassen. Die Flüssigkeit trennte sich beim Erkalten allmählich in zwei Schichten, eine obere, farblose, wässerig-alkoholische und eine untere, schwach gefärbte, welche die Hauptmenge des Harzes enthielt. Aus beiden Schichten schieden sich nach längerem Stehen kleine, farblose, wetzsteinförmige Kristalle ab. Diese vermehrten sich sehr langsam, sodaß sie auch nach mehrmonatlichem Stehen nur eine sehr dünne Schicht auf dem Boden bildeten.

Das in Alkohol unlösliche Bleisalz wurde in einem Gemisch von Eisessig und Alkohol gelöst und die Lösung in mit Essigsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei das Harz in intensiv braun gefärbten, klebrigen Flocken ausfiel. Getrocknet und zerrieben, stellte es ein graubraunes, lockeres, leichtes Pulver dar, das in Alkohol, Äther, Chloroform und Alkalien leicht löslich, in Petroläther beinahe ganz unlöslich war. Die Lösungen zeigten stark grüne Fluoreszenz. In kristallinische Form war die Substanz trotz wiederholten Versuchen nicht zu bringen.

Da ein weiteres Studium der kristallinischen Substanz unterdessen zeigte, daß es nur auf die Konzentrationsbedingungen ankam, ob dieselbe in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat ausgefällt wurde oder nicht, so wurde später folgendes, abgekürztes Verfahren, das sich auch bei den übrigen Balsamproben sehr gut bewährte, eingeschlagen.

Die mit Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelten Harzsäuren wurden in Äther gelöst, die Lösung möglichst entwässert und dann die Hauptmenge des Äthers durch Destillation entfernt. Durch Stehenlassen bei einer Temperatur von 80—90° und häufiges Umschütteln wurde der Rest des Äthers möglichst verjagt. Die so gewonnenen, wasserfreien Harzsäuren wurden dann in einem großen Kolben wiederholt mit siedendem Petroläther in großem Überschusse (auf 50,0 g Harzsäuren 1 Liter Petroläther) extrahiert. Der Petroläther löste die Hauptmenge auf, im Kolben blieb die Substanz, welche die grüne Fluoreszenz des Balsams bedingt, als graubraunes, leichtes Pulver zurück. Die Menge dieses Körpers war sehr gering, vielleicht 2—3% des in Arbeit genommenen Balsams.

Die Petrolätherlösungen ließen beim Abdampfen eine hellgelb gefärbte, amorphe, klebrige Harzmasse zurück. Durch gelindes Erwärmen wurde der Petroläther tunlichst entfernt und das Harz in 2% Kalilauge gelöst. Durch allmähliches Zufügen von 10% Kalilauge wurde dann der Hauptteil als amorphe Seife ausgefällt. In Lösung blieb in geringer Menge ein gelb gefärbtes, amorphes Harz, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Die ausgefällten Harzseifen wurden zerlegt und die freien Harzsäuren, wie oben, in mit Wasser versetzter, alkoholischer Lösung zur Kristallisation gestellt. Schon nach Stehenlassen während einiger Tage fingen die charakteristischen, wetzsteinförmigen Kristalle an, sich zu bilden. Sie vermehrten sich auch hier äußerst langsam. Gewöhnlich schieden sie sich als Einzelkristalle aus, hier und da kamen Zwillingsbildungen vor, Drusen wurden nicht bemerkt.

Unter dem Mikroskope gesehen, schienen die Kristalle ziemlich farblos zu sein, es dauerte aber sehr lange, bis man sie so weit hatte. Es war äußerst schwierig, sie von den zähen, klebrigen Harzmassen, in denen sie eingebettet waren, zu befreien. Auf mechanischem Wege wurde zuerst das meiste von diesen entfernt und dann mehrmals aus wenig 95%igen Alkohol umkristallisiert. Auf diese Weise war es möglich, große, pyramidenförmige Kristalle zu erhalten, die hartnäckig einen Stich ins Gelbe behielten. Auch durch Behandlung mit Tierkohle konnten die färbenden Substanzen nicht ganz entfernt werden, es blieb nur übrig, das Umkristallisieren aus konzentrierten alkoholischen Lösungen fortzusetzen. Ganz farblos schmolzen sie bei 128—129° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erstarren kristallinische Struktur erkennen ließ. Die Elementaranalysen ergaben Zahlen, die zu einer Formel $C_{20}H_{28}O_3$ führen. Die Ausbeute betrug ca. 1—1.5% der ganzen Balsammenge. Dieselbe, Illurinsäure benannte Substanz wurde in größerer Menge aus zwei Proben Illurinbalsam dargestellt (s. diesen).

Die begleitenden, amorphen Harzsäuren, die den Hauptteil des Copaivaharzes ausmachen, waren auf keine Weise in zur Analyse geeignete Form zu bringen.

Die in Alkalien nicht löslichen Harzkörper, d. h. die Copaiboresene, blieben nach dem Abdestillieren des ätherischen Öles als braungefärbter, harter, brüchiger Harzkuchen im Kolben zurück. Bei gewöhnlicher Temperatur waren sie ganz geruchlos, beim Erwärmen war aber der Geruch nach dem Copaivaöle noch zu erkennen. Gegen Alkalien verhielten sie sich sowohl in der Kälte, wie beim Erhitzen völlig indifferent, waren also typische Resene. In Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff waren sie völlig löslich, teilweise nur in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton und Eisessig. Wurde eine ätherische Lösung in viel Alkohol gegossen, so fiel ein Teil in Form feiner, gelblichweißer Flocken aus, die ausgewaschen und getrocknet ein feines, gelblichweißes Pulver bildeten. Durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen wurde die Substanz beinahe ganz farblos, war aber, trotz mehreren Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln, nicht kristallinisch zu erhalten. Die Menge war sehr gering. Der in Lösung gebliebene Rest war stark braun gefärbt, völlig amorph und setzte auch nach jahrelangem Stehen verschiedener Lösungen keine Kristalle ab. Alle weiteren Reinigungsversuche waren resultatlos.

Da es wahrscheinlich war, daß während längerer Zeit gelagerte Bodensätze Kristallanhäufungen enthalten konnten, wurden solche von mehreren Firmen beschafft. In keinem einzigen Falle waren bei den echten Copaivabalsamen Kristalle zu finden. Da es aber doch möglich erschien, daß die durch Verdunsten von ätherischem Öl an Harz angereicherten Bodensätze größere Mengen von kristallinischen Substanzen in gelöster Form enthielten, wurde eine von der Firma C. Haaf in Bern gelieferte, von Maracaibobalsam herrührende Probe näher untersucht. Diese bildete eine durch Wasser-, Schleim- und Schmutzpartikelchen stark verunreinigte dickflüssige Balsammasse, die durch Auflösen in Äther gereinigt wurde. Die Harzsäuren wurden nach der oben beschriebenen Methode zuerst mit Natriumkarbonatlösung und nach wiederholtem Auflösen in Äther sukzessive mit Ammonium- und Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Die in die Ammoniumkarbonatlösungen übergegangenen Säuren ließen sich durch Ausfällen mit Baryum partiell trennen, verblieben aber stets amorph und konnten nicht weiter gereinigt werden. Von den mit Natriumkarbonat ausgeschüttelten war, wie im vorigen Falle, ein kleiner braun gefärbter, fluoreszierender Anteil mit Petroläther fällbar, die Petrolätherlösung war auch hier gelb gefärbt. Nach dem Verjagen

des Petroläthers wurde der Rückstand in wenig Alkohol gelöst, die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt und der Ruhe überlassen. Nach längerem Stehen setzten sich spärliche, zu Drusen vereinigte, lange Nadeln ab. Durch Absaugen und mehrmalige Umkristallisation aus konzentrierten alkoholischen Lösungen wurde der Körper in ganz farblosen großen zugespitzten Prismen erhalten. In den organischen Lösungsmitteln war er beim Erhitzen leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Petroläther löste, auch beim Erwärmen, wenig. Die alkoholische Lösung reagierte sauer. Aus den Lösungen in verdünnten Alkalien fiel beim Hinzufügen von Alkali im Überschuß eine klebrige Harzseife aus. Auch in Alkalikarbonatlösungen war die Substanz beim Erhitzen löslich, nur spurenweise in Ammoniumkarbonat- und Alkalibikarbonatlösungen.

Die Säure fing bei 85° an zusammenzusintern und schmolz bei 89—90° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrte. Wurde sie im geschmolzenen Zustande längere Zeit bei einer Temperatur von 100° gehalten, so färbte sie sich gelb und konnte dann nur teilweise wieder kristallinisch erhalten werden.

Da sie somit durch Erhitzen nicht getrocknet werden konnte, wurde sie in feingepulvertem Zustande monatelang im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure gehalten. Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für	
(Mittel aus 3 Analysen)	$C_{11}H_{16}O_2$	$C_{16}H_{24}O_3$
C = 72.84	73.33	72.73%
H = 9.12	8.89	9.09%

Welche von diesen Formeln zu wählen ist, muß unentschieden bleiben, da es wegen Mangel an Material nicht möglich war, Derivate darzustellen. Die erste Formel verdoppelt zu $C_{22}H_{32}O_4$ würde sich sehr der für die (ebenfalls aus dem Maracaibobalsam gewonnene) Straussche Metacopaivasäure aufgestellten Formel $C_{22}H_{34}O_4$ nähern. An eine Identität ist natürlich nicht zu denken, da die Schmelzpunkte zu weit auseinander liegen. Wir nennen sie β-Metacopaivasäure. Die Straussche mag α-Metacopaivasäure genannt werden.

Da alle aus den verschiedenen Copaivabalsamproben isolierten, kristallinischen Harzsäuren in vielen Beziehungen Ähnlichkeiten zeigten mit den aus den Coniferenharzen dargestellten Dextropimar-[1]) und Abietinsäuren,[2]) so wurden verschiedene Reaktionen, die bei den

[1]) Vesterberg, Kemiska studier öfver några hartser. I. Om de kristalliserande hartssyrorna i Galipot. Akadem. Afhandling, Upsala 1890. Auch in Berichte d. chem. Ges XVIII (1885), S. 3331, XIX (1886), S. 2167 und XX (1887), S. 3248.

[2]) Mach, Untersuchungen über die Abietinsäure, Monatsh. f. Chemie, 14 (1893), S. 186, 15 (1894), S. 627.

erwähnten Substanzen sehr charakteristisch verlaufen, auch hier versucht. Es kamen vor allem in Betracht gewisse Reaktionen, die diese gemeinsam mit dem Cholesterin haben, so die Liebermannsche Cholestolreaktion[1]) mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure und die Salkowski-Hessesche Cholesterinreaktion[2]) mit Chloroform und Schwefelsäure. Folgende Resultate wurden dabei erhalten:

1. Liebermannsche Reaktion. Färbungen: violett, blau, grün.
2. Salkowski-Hessesche Reaktion. Chloroform farblos. Schwefelsäure gelb ohne Fluoreszenz.

Die Hauptmenge der mit Natriumkarbonat ausgeschüttelten Harzsäuren war auch hier, wie bei der vorigen Probe, amorph.

Aus der mit Alkalien erschöpften ätherischen Lösung konnten durch Überdestillieren des ätherischen Öles gelb gefärbte Resene gewonnen werden, die ähnlich wie bei der vorigen Probe in einen in Alkohol löslichen, dunkel gefärbten und einen unlöslichen hell gefärbten Anteil zerlegt werden konnten. Beide verhielten sich völlig amorph.

b) Para-(Maranham-)Copaivabalsam.

Der von der Firma Gehe & Cie in Dresden bezogene Balsam war sehr dünnflüssig, ganz klar und von hellgelber Farbe ohne Spur von Fluoreszenz. Der Geruch war sehr aromatisch, der Geschmack kratzend. Das spezifische Gewicht betrug 0.92, die Säurezahl 19.4, die Esterzahl 7.4, die Jodzahl 193.4. Mit Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol ließ sich der Balsam in allen Verhältnissen klar mischen, mit dem gleichen Volumen Petroläther entstand eine opaleszierende Lösung, mit einem großen Überschusse Fällung. Wenig absol. Alkohol gab eine klare Lösung, ein Überschuß dagegen verursachte Opaleszenz. In dem gleichen Volumen 95 $^0/_0$igen Alkohol war der Balsam nicht löslich, mit einem Überschuß entstanden opalescierende Lösungen. Ebenso verhielt er sich zu Eisessig. Mit Flückigers Reagens entstand eine gelbliche Färbung.

Der Balsam wurde in Äther gelöst und die Lösung nach dem bei dem Maracaibobalsam beschriebenen Verfahren mit Soda behandelt. Die Menge der ausgefällten Harzsäuren war, dem niedrigen spezifischen Gewichte entsprechend, sehr gering. Nach wiederholtem Auflösen in Äther konnten sie zu ungefähr gleichen Teilen mit Ammonium- und Natriumkarbonatlösungen ausgeschüttelt werden. Die in die Ammonium-

[1]) Ber. d. chem. Ges. 18, 1804.
[2]) Lieb. Ann. 211 (1882, S. 273).

karbonatlösungen übergegangenen Säuren fielen beim Ansäuern als ein mehr oder weniger körniges Pulver aus. Nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft wurden sie in siedendem Benzol gelöst. Es entstand eine stark orange gefärbte Lösung mit schwach grüner Fluoreszenz. Nach dem Erkalten schied sich eine kristallinische Substanz in farblosen Blättchen aus. Durch Waschen mit kaltem Benzol und mehrmaliges Umkristallisieren aus vorsichtig mit Wasser versetzten, alkoholischen Lösungen konnte sie ganz rein in kleinen, farblosen, quadratischen und zugespitzten rektangulären Blättchen erhalten werden. Die Mutterlaugen setzten beim längeren Stehen mehr von diesen Kristallen ab, so daß der Hauptteil bei dieser Balsamprobe in kristallinischer Form erhalten wurde. Die Substanz löste sich beim Erhitzen ziemlich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol, Toluol und Eisessig, war beinahe unlöslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung zeigte saure Reaktion. In Alkalihydrat- und -Karbonat-, auch Ammoniumkarbonatlösungen war der Körper beim Erhitzen leicht löslich, kaum aber in Alkalibikarbonatlösungen.

Der Schmelzpunkt war nicht scharf zu erhalten, er lag bei 145°—148°, bei 142° war Sinterung bemerkbar. Auf dem Platinbleche vorsichtig erhitzt, floß die Säure zu einer zuerst gelblich, dann grünlich gefärbten Flüssigkeit zusammen, die sich langsam verflüchtigte und am Ende mit russender Flamme brannte. Der Geruch der Dämpfe erinnerte dabei im Anfang sehr an Weihrauch,[1]) am Ende war er säuerlich und stechend. Da es sich zeigte, daß auch diese Säure sich beim längeren Erhitzen gelb färbte, so wurde sie durch Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure während längerer Zeit getrocknet.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{32}O_3$
C = 74.88	75.00%
H = 10.27	10.00%

Wir nennen diese Säure Paracopaivasäure.

Mit konzentrierter Schwefelsäure färbte sich der Körper orangerot, mit konzentrierter Salpetersäure orange. Die Cholesterinreaktionen verliefen folgendermaßen:

Liebermannsche Reaktion: orange, nach langem Stehen schmutzig grau.

[1]) Schon Martius macht auf den an Olibanum erinnernden Geruch des verdampfenden Copaivabalsams aufmerksam. Buchners Repert. für die Pharmazie, Bd. 26 (1827), S. 306.

Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure gelb, keine Fluoreszenz.

Wurde Brom tropfenweise zu einer Lösung der Säure in Eisessig gefügt, so wurden die ersten Tropfen entfärbt, bei weiterem Zusatze färbte sich die Flüssigkeit von überschüssigem Brom gelb, Grünfärbung, wie bei Illurinsäure, trat nicht ein.

Der Gehalt des Balsams an dieser Substanz belief sich nur auf ca. $1\frac{1}{2}$—2 %.

Die begleitenden, braun gefärbten, fluoreszierenden Harzkörper waren amorph.

Die von den Natriumkarbonatlösungen aufgenommenen Substanzen fielen beim Ansäuern als ein fein verteiltes, gelblichweißes Pulver aus, das sich bald in kleinere Körner zusammenballte. In Petroläther war beinahe alles mit orangegelber Farbe löslich. Nach Abdampfen des Petroläthers wurde die harzartige Masse in wenig Alkohol gelöst und die noch heiße Lösung vorsichtig mit so viel Wasser versetzt, daß eine schwache Trübung entstand. Nach dem Erkalten setzte sich, wie beim Maracaibobalsam erwähnt ist, eine orangegelb gefärbte Harzschicht am Boden des Gefäßes ab. Die obenstehende, klare, helle Flüssigkeit wurde abgegossen und zur Kristallisation gestellt. Nach Stehenlassen während einiger Tage fingen Drusen von farblosen, langen, spitzen Nadeln an sich zu bilden. Gleichzeitig fiel auch ein hellgelbes, schmieriges Harz aus, das die Reinigung der Kristalle äußerst erschwerte. Durch Absaugen und Wiederholen des ebengenanten Verfahrens gelang es endlich ein von amorphen Verunreinigungen ganz freies, kristallinisches Produkt zu erhalten. Beim Auskristallisieren schieden sich zuerst die langen, schönen, zu Drusen vereinigten Nadeln aus, später sah man hier und da einzelne quadratische Tafeln, die wahrscheinlich von der eben beschriebenen Säure $C_{20}H_{32}O_3$ herrührten. Durch fraktionierte Umkristallisation gelang es ein wenig von den Nadeln ganz rein zu erhalten. Bemerkenswert ist, daß auch das reinste Präparat schwierig aus reinen alkoholischen Lösungen kristallinisch zu bekommen ist, fügt man aber vorsichtig Wasser hinzu, so gelingt es sehr leicht. In dieser Beziehung verhalten sich die beiden aus dem Parabalsam erhaltenen kristallinischen Substanzen sehr ähnlich im Gegensatze zu Illurinsäure, für welche Alkohol allein ein vorzügliches Kristallisationsmittel ist. Das abgeschiedene, gelbgefärbte, amorphe Harzgemisch zeigte sich nach längerem Stehen mit Kristallen durchsetzt. Diese waren aber kaum rein zu bekommen.

Die Säure löste sich beim Erwärmen ziemlich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, Petroläther und Eisessig ausgenommen,

die nur wenig aufnahmen. Der Schmelzpunkt war nicht scharf zu erhalten, bei 109° begann die Säure zu sintern und schmolz bei 111—112°. Beim Erhitzen auf dem Patinbleche verhielt sie sich völlig wie die oben beschriebene Substanz $C_{20}H_{32}O_3$ und ließ beim Verdampfen den Geruch nach Weihrauch erkennen. Die alkoholischen Lösungen reagierten sauer. Gegen Alkalien verhielt sie sich wie die Illurinsäure, löste sich in den Laugen, in Natrium- und Kaliumkarbonat-, nur spurenweise in Ammoniumkarbonat- und Alkalibikarbonatlösungen.

Die Analysen der im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrockneten Substanzen ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{18}H_{28}O_3$
C = 73.59	73.97 %
H = 9.77	9.59 %

Ob diese Formel richtig ist, muß dahingestellt bleiben, da die Säure in für ein näheres Studium genügender Menge nicht zu bekommen war. Wir nennen diese Säure, da sie homolog der Paracopaivasäure ist, Homoparacopaivasäure.

Die Cholesterinreaktionen verliefen ganz ähnlich wie bei der mit Ammoniumkarbonat ausgeschüttelten Säure $C_{20}H_{32}O_3$.

Die Fehlingsche Oxycopaivasäure vom Schmelzpunkt „gegen 120°“, der Fehling die Formel $C_{40}H_{56}O_6$ gibt, konnte nicht aufgefunden werden. Sie ist, wie der unscharfe Schmelzpunkt zeigt, wahrscheinlich eine unreine Substanz bezw. ein Gemisch. Halbiert man ihre Formel, so kommt man zu $C_{20}H_{28}O_3$, einer Formel, die der der Paracopaivasäure und der Homoparacopaivasäure nahesteht und mit der der Illurinsäure übereinstimmt. Fehlings Oxycopaivasäure könnte daher vielleicht unreine Illurinsäure sein.[1])

Die begleitenden, braungelb gefärbten, amorphen Harzsubstanzen waren nicht rein zu erhalten.

Auch dieser Balsam enthielt zwei Resene, ein in Alkohol lösliches und ein unlösliches, die aus der mit Alkalien erschöpften ätherischen Lösung gewonnen wurden. Sie waren auch hier amorph.

[1]) Von Herrn Dr. Hirschsohn erhielt ich eine prachtvoll kristallisierte Säure aus Paracopaivabalsam zugesandt, die derselbe aus dem kristallinischen Bodensatze eines 1888 aus London bezogenen Paracopaivabalsam dargestellt hatte. Mit Petroläther gewaschen und aus 95% Alkohol umkristallisiert, schmolz dieselbe bei 162—163°. In Sodalösung ist sie löslich, nicht in Ammonkarbonat. In dieser Beziehung verhält sie sich also wie Homoparacopaivasäure.

c) Afrikanischer Copaivabalsam, Illurinbalsam.

Von dieser Sorte, die aus Westafrika aus dem Nigerbassin stammt und angeblich von Hardwickia Mannii gesammelt wird, wurde sowohl eine Probe von dem natürlichen Balsam, wie ein Bodensatz untersucht. Beide waren uns gütigst von der Firma E. H. Worlée & Cie. in Hamburg geliefert worden.

Die Balsamprobe war nicht ganz durchsichtig, besaß eine gesättigt braune Farbe mit stark grüner Fluoreszenz und ziemlich dickflüssige Konsistenz, etwa die des Maracaibobalsams. Der Geruch war eigentümlich aromatisch, ein wenig brenzlig, ganz abweichend von dem der echten Copaivabalsame. Der Geschmack war zuerst fade, ölig, nachher bitter und kratzend. Das spezifische Gewicht betrug 0.9905, die Säurezahl 55.5, die Esterzahl 8.3, die Jodzahl 167.1. Mit Chloroform, Benzol und Toluol gab der Balsam klare Mischungen, mit wenig Äther ebenso, ein Überschuß verursachte Opaleszenz. Petroläther zu gleichem Volumen zugesetzt gab klare Lösungen, ein Überschuß starke Fällung. Mit Alkohol, sowohl absolutem, als 95 %, mit Aceton und Eisessig zu gleichem Volumen entstanden trübe Lösungen, die sich bei einem Überschusse von dem Lösungsmittel nicht klärten. Mit dem Flückigerschen Reagens entstand keine Rotfärbung.

Wie schon Umney bemerkt hat, verhält sich der Balsam in vielen Beziehungen ähnlich wie die echten, südamerikanischen Copaivabalsame. Das war auch der Fall mit dieser Probe. Es wurde dasselbe Verfahren eingeschlagen wie beim Maracaibobalsam, d. h. Auflösen in Äther, Ausschütteln mit Soda und Kalihydrat, nochmaliges Auflösen in Äther und Ausschütteln sukzessive mit Ammonium- und Natriumkarbonat. Die abgetrennten Ammonium-, resp. Natriumkarbonatlösungen wurden, wie oben angeführt, auf dem Wasserbade erhitzt, um den gelösten Äther zu verjagen, heiß filtriert und zum Erkalten gestellt. Aus den ersten Ausschüttelungen mit Natriumkarbonat fiel hierbei ein Natriumsalz in nadelförmigen Kristallen aus. Diese wurden getrennt aufgehoben und die Harzsäuren dann durch Hineingießen in salzsäurehaltiges Wasser ausgefällt. In den Filtraten konnte Vanillin nicht nachgewiesen werden. Die mit Ammoniumkarbonat ausgeschüttelten Säuren verhielten sich ganz wie die entsprechenden beim Maracaibobalsam. Die Menge war nur ein wenig größer. Sie fielen beim Ansäuern in voluminösen, gelblichweißen Flocken aus, die nach dem Auswaschen und Trocknen ein völlig geruch- und geschmackloses, lockeres, gelbliches Pulver bildeten. Durch Darstellung der

Baryumverbindungen konnte auch hier eine partielle Trennung erreicht werden, alle Versuche kristallinische Produkte zu erhalten, waren aber vergeblich.

Die in die Natriumkarbonatlösungen übergegangenen Harzsäuren fielen sehr klebrig aus. Nach dem Trocknen war ein beträchtlicher Teil in Petroläther unlöslich. Dieser blieb als ein graubraunes Pulver zurück, dessen Lösungen intensiv dunkelbraun gefärbt waren und stark grüne Fluoreszenz zeigten. Die Substanz war auch hier amorph. Die Lösung in Petroläther war rotbraun gefärbt und zeigte schwache Fluoreszenz. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wurde der Rückstand ganz wie beim Maracaibobalsam behandelt, durch Ausfällen mit Kali gereinigt und nach dem Zerlegen der Seifen die weichen, klebrigen Rohsäuren in wasserhaltigem Alkohol gelöst. Es bildete sich auch hier eine untere, harzreichere und eine obere, mehr wässerige Schicht. Nach einigem Stehen fingen wetzsteinförmige Kristalle an sich zu zeigen, gleichzeitig in beiden Schichten und vermehrten sich allmählich, so daß schließlich alles mit Kristallen durchgesetzt war. Nach Absaugen und unzähligen Umkristallisationen wurde die Säure ganz farblos und frei von amorphen Verunreinigungen gewonnen. Sie schmolz bei 128—129°. Die Elementaranalysen bestätigten, daß hier Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$ vorlag. Der Gehalt des Balsams an dieser Säure kann auf 2—3% geschätzt werden.

Die begleitenden, amorphen Substanzen, die auch hier den Hauptteil der Harzsäuren ausmachten, konnten ebensowenig wie beim Maracaibobalsam in analysenreiner Form dargestellt werden.

Von der mit Alkalien erschöpften ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging ein schwach gelb gefärbtes Öl über dessen Geruch von dem aromatischen, an Pfeffer erinnernden des echten Copaivaöles ganz verschieden war. Im Kolben blieben die Resene als ein brauner, brüchiger Harzkuchen zurück. Auch hier erwies es sich äußerst schwierig, alles Öl zu entfernen. In Alkohol war, wie bei den übrigen Proben, die Hauptmenge mit brauner Farbe löslich, ein hell gefärbtes Pulver blieb ungelöst zurück. Beide waren amorph.

Der oben erwähnte Bodensatz bestand hauptsächlich aus einer Kristallmasse, die mit Balsam ganz durchtränkt und durch Erde, Holz- und Rindenstückchen, Schleim- und Wasserpartikelchen stark verunreinigt war. Nachdem der größte Teil des Balsams durch Abfließenlassen entfernt worden war, wurde die rückständige Kristallmasse mit Petroläther schleunigst durchknetet und das ganze auf einem Filter

50*

gesammelt. Der Rückstand auf dem Filter, wurde dann mit möglichst wenig siedendem Alkohol behandelt, die entstandene Lösung filtriert und zur Kristallisation gestellt. Die Kristalle schieden sich so schnell aus, daß das Rohr des Trichters oft verstopft wurde. Auf dem Filter blieb eine dicke Schicht von blauschwarzen Ton-, Rinden und Holzstückchen und anderen Verunreinigungen zurück.

Das Filtrat besaß eine dunkelbraune Farbe mit stark grüner Fluoreszenz. Nach einigem Stehen hatte sich eine feste Kruste von oft riesengroßen, braungelb gefärbten, pyramidenförmigen, an Kandiszucker erinnernden Kristallen gebildet. Die Kristalle fingen bei 120° an zu sintern und schmolzen bei 125—129°. Es erwies sich nun äußerst schwierig, diese ganz farblos zu erhalten. Nach unzählige Mal wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol gelang dieses mit einer kleinen Probe. Die so gereinigten Kristalle schmolzen bei 128—129° und waren identisch mit der aus dem Maracaibobalsam gewonnenen Illurinsäure. Hier machte sich ein ganz eigentümliches Verhalten dieser Säure bemerkbar, welches schon Schweitzer bei seiner Copaivasäure erwähnt hat, daß sie sich nämlich schneller und in größeren Kristallen ausscheidet, wenn die Lösungen konzentriert sind und an einer warmen Stelle gehalten werden. In diesem Falle bilden sich schon über die Nacht große, zu harten Krusten vereinigten Kristalle. Die Krusten vergrößerten sich dabei oft so stark, daß das Glas zersprengt wurde, so daß ich damit aufhören mußte. Um schneller zum Ziele zu kommen schlugen, wir das bei den übrigen Balsamen gebrauchte Reinigungsverfahren ein und konnten auf diese Weise ein nur schwach gelb gefärbtes Produkt ohne Fluoreszenz erhalten. Aus Petrolätherlösungen setzte sich der Körper ziemlich farblos ab, ganz rein von fremden Verunreinigungen war er nur durch mehrmalige Umkristallisation aus Alkohol zu erhalten. Die alkoholischen Mutterlaugen setzten beim Stehen immer Kristalle ab, diese waren aber in Schmieren eingebettet und sehr schwer zu reinigen. Bei diesem umständlichen Reinigungsverfahren ging stets ungemein viel verloren, so daß die Ausbeute an reiner Substanz sich nur zu 1 %, höchstens 2 % der Rohkristalle belief.

Die übrigen in dem Bodensatze enthaltenen Substanzen wurden nicht weiter berücksichtigt.

Die Illurinsäure scheint von den hier in Betracht kommenden Säuren die größte Verbreitung zu haben. Sie wurde sowohl aus Illurinbalsam, wie aus einer Probe von Maracaibobalsam dargestellt. Die Ausbeute war in beiden Fällen sehr gering, glücklicherweise war sie aber in

einem Bodensatze von Illurinbalsam in größerer Menge vorhanden, sodaß Material für ein näheres Studium erhalten werden konnte.

Solange die Säure noch mit amorphen Harzsubstanzen gemischt war, fiel sie stets in kleinen, wetzsteinförmigen Einzeln- oder Zwillingskristallen aus, waren die Verunreinigungen größtenteils entfernt, so konnte sie in mehrere Zentimeter großen, pyramidenförmigen Kristallen erhalten werden. Diese waren aber noch gelb gefärbt. Ganz farblos waren sie nur durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methyl-, resp. Äthylalkohol zu erhalten. Die ganz reine Säure verhält sich dimorph. Aus konzentrierten alkoholischen Lösungen scheidet sie sich in hexagonalen Tafeln aus, aus verdünnten Lösungen und aus Petroläther in der oben erwähnten, dem hexagonalen Systeme zugehörigen Pyramidenform. Die noch gelb gefärbten Kristalle, mögen sie auch noch so gut ausgebildet sein, schmelzen nicht scharf; schon bei 120° fangen sie an zu sintern, um erst bei 129° völlig geschmolzen zu sein. Die ganz reine Substanz schmilzt scharf bei 128—129° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erstarren wieder schwach kristallinische Struktur zeigt.[1])

Wurde sie einige Stunden auf 110° erhitzt, so schmolz sie allmählich unter Gelbfärbung und Gewichtszunahme, 1,1715 g, durch langes Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknetes, fein gepulvertes Material wurde 2 Stunden im Trockenschrank auf 110° erhitzt. Die Substanz war während dieser Zeit zu einer gelben Masse geschmolzen, die nach dem Erkalten ein Gewicht von 1,1744 g besaß, d. h. es war eine Gewichtszunahme von 2,9 mg eingetreten. Wahrscheinlich findet hier eine Oxydation statt.

Beim Reiben verhält sich die unreine Substanz stark elektrisch; diese Eigenschaft geht beim Reinigen größtenteils verloren, sodaß die reine Säure sich gut pulverisieren läßt.

In den organischen Lösungsmitteln ist sie in der Siedehitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Eisessig und Petroläther lösen, auch beim Erhitzen wenig; Petroläther erwies sich als ein verhältnismäßig gutes Kristallisationsmittel. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer.

Auf dem Platinbleche erhitzt, verhielt sich die Illurinsäure wie die aus dem Parabalsam isolierte, färbte sich beim Schmelzen zuerst gelb, dann beim Verdampfen grün und brannte am Ende mit rußender

[1]) Der Schmelzpunkt wird von Umney zu 124° von Peinemann zu 122—128° angegeben. Beide hatten offenbar den gleichen Körper in Händen.

Flamme. Die Dämpfe besaßen den charakteristischen an Weihrauch erinnernden Geruch.

Eine alkoholische Lösung der Säure wirkt auf eine solche von Silbernitrat nicht ein, fügt man aber eine Spur Alkali hinzu und erwärmt, so findet Reduktion unter Bildung eines Spiegels statt. Eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung wird von einer alkoholischen Lösung der Säure beim Erhitzen nicht gefärbt. Die Färbung verändert sich nicht beim Erkalten. Gegen Fehlingsche Lösung verhält die Säure sich ganz indifferent. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Rotfärbung.

Die Säure ist optisch aktiv und zwar waren alle Präparate, sowohl aus Maracaibo-, wie Illurinbalsam linksdrehend. Eine Lösung von 2,2054 g in 40,0984 g Alkohol ergab als Mittelzahl von 31 Analysen in verschiedenen Quadranten und verschiedenen Rohrlängen folgenden Wert für das spezifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]^{D} = -54.89.$$

Das spezifische Gewicht der Lösung war 0.8199, die Temperatur 18° C.

Herr Privatdozent Dr. E. Hugi, Assistent am geologischen Institut der Universität Bern, hat die Güte gehabt, die Illurinsäure kristallographisch-optisch zu untersuchen. Es lagen Proben sowohl von den noch nicht reinen, großen, gelb gefärbten Kristallen (A, B, C), als von der ganz reinen, farblosen Substanz (D und E) vor. Er teilt darüber folgendes mit:

„Kristalle A. Die Flächen dieser Kristalle sind grubig und matt, daher schlecht spiegelnd. Es kann daher auch mit dem Reflexionsgoniometer nicht die äußerste Genauigkeit erzielt werden. Analoge Winkel zeigten Differenzen von mehreren Minuten. Die folgenden Werte sind stets die Mittel aus den entsprechenden Winkeln.

Alle drei Kristalle ergeben sich als hexagonal-hemiedrisch Formen R und ∞ R (letztere Form kann möglicherweise auch ein ganz spitzes Rhomboeder sein, die Winkel liegen 60° sehr nahe, bei der schlechten Reflexion der Flächen kann diese Frage nicht sicher entschieden werden).

Mittelwert der 3 Rhomboederpolkantenwinkel am ersten Kristall 80° 26′
R-Polkanten am zweiten Kristall . . . . 80° 25′
„ „ dritten „ . . . . 78° 5′.

Die bedeutende Verschiedenheit des letzten Rhomboeders hat möglicherweise ihren Grund in der nicht vollkommenen Reinheit der Substanz.

Kristall B. Der Kristall B zeigt ungefähr die gleiche Ausbildung, wie die 3 Kristalle A. Bei B sind aber die Flächen besser spiegelnd, daher auch geringe Differenzen in den analogen Winkeln, folgender Mittelwert kommt fast den Einzelbeobachtungen gleich.

Mittelwert aus den 3 Rhomboederpolkantenwinkeln R = 84° 2′ 40″.

Dieser Winkel ist auffallend gegenüber den an den Kristallen A gewonnenen Rhomboederwinkeln. Die Substanz B ist jedenfalls reiner, wie die der Kristalle A. In welchem Maße im gegebenen Falle die Reinheit der Substanz die Winkel beeinflussen kann, vermag ich nicht zu beurteilen.

B zeigt auch trigonales Prisma, resp. ein ganz steiles Rhomboeder. Außerdem tritt an diesem Kristall noch o P auf.

Kristalle C. Der Kristall C zeigt hexagonal-holoedrische Ausbildung. Es tritt daran auf die hexagonale Pyramide P mit dem Polkantenwinkel P = 123° 47′ 40″. Sämtliche 6 Winkel stimmen gut überein, der angegebene Wert ist das Mittel aus denselben.

Kristalle D. Die Kristalle D stellen jedenfalls die reinste Form der vorliegenden Substanz dar, auch sind ihre Flächen fast ausnahmslos vollkommen spiegelnd, daher auch nur minimale Abweichungen in den entsprechenden Winkeln. Es werden folgende Formen beobachtet und gemessen. (Die angegebenen Zahlen sind auch Mittelwerte aus mehreren analogen Winkeln):

R = 84° 10′

— n R = 60° 22′ 30″

(Bei der Vollkommenheit der Flächen können die 22′ 30″, die den Winkel von 60° überschreiten, uns wohl dazu berechtigen, diese Form als ganz spitzes Rhomboeder und nicht als trigonales Prisma ∞ R zu betrachten.) Die Kristalle D bilden häufig kleine Aggregate. Eine gesetzmäßige Zwillingsverwachsung konnte aber nicht beobachtet werden.

Kristalle E. Die Kristalle E zeigen hexagonal-prismatisch-tafelige Ausbildung: ∞ P und o P. Tafelig durch Vorherrschen von o P. Die Prismenwinkel wurden bei starker Vergrößerung mikroskopisch gemessen und ergaben alle genau 120° (∞ P). Die o P-Flächen zeigen unter dem Mikroskop interessante Wachstumsfiguren von hexagonal-holoedrischen Habitus.

Spaltbarkeit. Diese ist vollkommen nach o P (Basis). Es ist deshalb leicht ein Axenbild zu erhalten.

Brechbarkeit für Licht. Aus der starken Totalreflektion an den Kanten der Kristalle zu schließen, hat die Illurinsäure ein hohes Brechungsvermögen (einfache Brechung).

Kristalloptische Verhältnisse. (Doppelbrechung.)

1. Schwach doppelbrechend.
2. Optisch einaxig.
3. Optisch positiv.

Die vorliegenden Kristalle zeigen also sowohl in Bezug auf ihre Winkel, wie auch in Bezug auf ihre optischen Verhältnisse alle, dem hexagonalen Kristallsystem zukommenden, charakteristischen Eigenschaften. Sie haben meist hemiedrische, zurücktretend auch holoedrische Ausbildung.“

Die bei den unreinen Kristallen vorkommenden großen Differenzen sind wohl schwerlich nur durch Verunreinigung mit amorphen Substanzen zu erklären, wahrscheinlich sind sie durch in geringer Menge vorhandene, fremde, kristallinische Körper verursacht. Umney hat ja außer der Säure vom Schmelzpunkt 124° noch eine kristallinische Säure mit dem Schmelzpunkt 150° beobachtet. Uns ist es nicht gelungen, andere Substanzen als die Illurinsäure in kristallinischer Form zu isolieren, obwohl ein später unter den Salzen erwähntes Natriumsalz vielleicht von einer anderen Säure herrührt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Illurinsäure ergab:

a)				b)		c)		
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C = 76.05	75.79	75.73	75.45	C = 75.63	75.61	C = 75.58	75.76	75.64
H = 9.01	8.92	9.04	8.99	H = 9.23	9.1	H = 9.2	8.96	9.22

Berechnet für
$C_{20}H_{28}O_3$
C = 75.95%
H = 8.86%

Die unter a angeführten Zahlen beziehen sich auf das von dem Bodensatze von Illurinbalsam gewonnene Material, die unter b auf das von dem natürlichen Illurinbalsam, die unter c auf das von Maracaibobalsam dargestellte.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode ausgeführt (mit Phenol) ergab 303.4, 222.9, 222.9.

Von diesen Zahlen würde nur die erste leidlich mit der aufgestellten Formel $C_{20}H_{28}O_3$ (Molekulargewicht = 316) übereinstimmen, die anderen aber nur auf $^2/_3$ von diesem Werte stimmen. Folgende zwei Formeln: $C_{13}H_{18}O_2$ und $C_{14}H_{20}O_2$, die sich auch nach den Analysenzahlen berechnen ließen, konnten hier in Betracht gezogen werden. Da die Zahlen bei steigender Konzentration eher zu hoch als zu niedrig ausfallen, waren wir anfangs geneigt, eine von diesen Formeln anzunehmen, bis die Titrationen und die Analysen der Salze zeigten, daß die zuerst aufgestellte Formel die richtige war.

Die Illurinsäure besitzt den Charakter einer schwachen Säure. Sie löst sich in verdünnten Lösungen von Alkalien, Kalium- und Natriumkarbonat, wird aber beim Einleiten von Kohlensäure wieder ausgeschieden. Ebenso wird sie als Alkalisalz ausgefällt, wenn man konzentrierte Alkali- oder Kochsalzlösungen hinzufügt. Ammoniumkarbonatlösungen wirken in der Kälte nur wenig, mehr beim Erhitzen auf die Säure ein, es bildet sich in Form von kleinen Nadeln ein leicht zersetzliches, in Wasser unlösliches Ammoniumsalz. In Alkalibikarbonatlösungen ist die Säure unlöslich.

Die Titrationen wurden mit $^{n}/_{2}$ alkoholischer Kalilösung vorgenommen. Lackmus eignet sich hierbei nicht als Indikator, weil Farbenumschlag schon eintritt, wenn man eine zur Bildung eines sauren Salzes erforderliche Menge Kali hinzugefügt hat.[1]) Phenolphthaleïn gibt aber der Bildung normaler Salze entsprechende, scharfe Resultate.

Die Formel $C_{20}H_{28}O_3$ verlangt für das Kalisalz $C_{20}H_{27}O_3K$: 17.72 % KOH. Durch Titration ermittelt: 17.79 %; auch nach Erhitzen mit KOH-Lösung wurde dasselbe Resultat erhalten (17.9 % KOH). In dem Molekül sind also weder Ester- noch Lactongruppen vorhanden. Die Ergebnisse der Titrationen stimmen übrigens mit der Formel $C_{20}H_{28}O_3$ sehr gut überein.

Bei dem schwach sauren Charakter der Illurinsäure war es anzunehmen, daß Wasser auf die Salze hydrolytisch zersetzend einwirken sollte. Dieses wurde auch durch folgenden Versuch experimentell nachgewiesen. 0.8406 g in Alkohol gelöste Illurinsäure wurde möglichst genau mit $^{n}/_{2}$ alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator neutralisiert. Hierzu wurden 5.3 ccm verbraucht. Die Lösung, die sehr schwach rote Farbe besaß, wurde auf dem Dampfbade erhitzt, bis der Alkohol möglichst verjagt war und der Rückstand dann mit viel Wasser aufgenommen. Es entstand eine intensiv rot gefärbte, opaleszierende Lösung, in welcher zahlreiche, amorphe, farblose Partikelchen herumschwammen. Bei der Rücktitration wurden 4.5 ccm $^{n}/_{2}$ H_2SO_4 verbraucht, d. h. durch den Einfluß des Wassers war das normale Salz in freies Alkali und saures Salz, resp. freie Säure zerlegt worden.

Wenn man die ganz reine Säure aus einer Lösung in Äther mit wenig Sodalösung ausschüttelt und die abgetrennte Lösung von illurinsaurem Natrium nach dem Verjagen des gelösten Äthers mit viel

[1]) Ähnliche Verhältnisse finden sich bei der Laricinolsäure, Arch. d. Pharm. 238, 1900, S. 404.

Wasser verdünnt, so kommt es bisweilen vor, daß die reine Säure nach einigem Stehen als ein farbloses Kristallmehl sich abscheidet.

Von den Alkalisalzen der Illurinsäure konnte nur das Natriumsalz in analysenreiner Form gewonnen werden. Das Ammoniumsalz läßt sich leichter darstellen, ist aber so unbeständig, daß man es nicht reinigen kann. Leitet man nämlich einen Strom sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas in eine wasserfreie, ätherische Lösung der Säure, so erstarrt das Ganze bald zu einer Gallerte von langen, biegsamen Nadeln, welche schon beim Verdampfen des Äthers alles Ammoniak verlieren unter Zurücklassen der reinen Säure. Wahrscheinlich liegt hier das neutrale Salz vor.

Natriumsalz $C_{20}H_{27}O_3Na$. Versetzt man eine Lösung der Säure in 1 % Natronlauge mit einem Überschusse von Natriumhydrat, so fällt dieses Salz in voluminösen, weißen Flocken aus, die sich als eine amorphe, klebrige Schicht schnell zu Boden setzen. Läßt man das Ganze in Ruhe, so kann man unter dem Mikroskope verfolgen, wie diese amorphe Schicht allmählich im Verlaufe von einigen Tagen in eine kristallinische Masse von kleinen, biegsamen Nadeln übergeht. Nach Absaugen der Mutterlauge bleibt auf dem Filter eine perlmutterglänzende, sich fettig anfühlende Kristallmasse zurück, die nach möglichst gutem Abtrocknen zwischen Filtrierpapier aus einem Gemische von Alkohol und Äther umkristallisiert werden kann. Beim längeren Stehen in der Kälte scheiden sich blättchenförmige Kristalle ab, die sich beim geringen Erwärmen, schon bei Zimmertemperatur, sofort wieder auflösen. Nachdem die Mutterlauge durch schnelles Abpressen in der Kälte zwischen Filtrierpapier entfernt worden ist, bekommt man die Kristalle in Form von äußerst dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Die Analyse des Natronsalzes ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{27}O_3Na$:
6.69	6.8 % Na

Das reine Salz löst sich in Wasser schwer und unter Zersetzung, setzt man aber eine Spur Alkali hinzu, so löst es sich leicht.

Das Silbersalz ist schwer löslich in Alkohol, löst sich dagegen äußerst leicht in Äther und Ammoniak. Wegen der reduzierenden Eigenschaften der Säure war es nicht möglich, das Salz in analysenreiner Form zu erhalten, es schwärzte sich beim Trocknen.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{27}O_3Ag$:
24.17	25.53 % Ag:

Es war folglich ein normales Salz gebildet worden.

Baryumsalz $(C_{20}H_{27}O_3)_2Ba$. Dieses Salz ist für die Illurinsäure am meisten charakteristisch. Schüttelt man eine ätherische Lösung der Säure mit Barytwasser, so fangen nach einigen Minuten hier und da einzelne Nadeln an, sich zu bilden und plötzlich erstarrt die ganze Ätherschicht in ein Netzwerk von in einander verpflochtenen, äußerst dünnen, verzweigten Nadeln. Diese sind auch in siedendem Alkohol sehr schwer löslich und können daraus gut umkrisallisiert werden. So gereinigt stellen sie eine blendend weiße Masse von äußerst kleinen, verfilzten Nadeln dar.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{27}O_3)_2Ba$:
17.86	17.28 % Ba:

Bleisalz $(C_{20}H_{27}O_3)_2Pb$. Eine verdünnte alkoholische Lösung der Illurinsäure wird von alkoholischer Bleiacetatlösung nicht gefällt, eine konzentrierte gibt aber dieses Salz in Form von feinen, weißen Nädelchen. Durch Umkristallisieren aus Chloroform können sie weiter gereinigt werden.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{27}O_3)_2Pb$:
24.4	24.73 % Pb:

Andere Salze kristallinisch zu erhalten ist uns nicht gelungen. Versucht man das Baryumsalz durch doppelte Umsetzung darzustellen, indem man eine Lösung von Baryumchlorid zu einer Lösung von Illurinsäure in Natronlauge hinzufügt, so erhält man ein äußerst voluminöses, amorphes Pulver, das nur spurenweise in das oben beschriebene, kristallinische Baryumsalz zu bringen ist. Die Hauptmenge ist wahrscheinlich ein saures Salz. Ähnlich verhalten sich die Bleisalze. Das in alkoholischer Lösung dargestellte Salz ist schön kristallinisch, gießt man aber eine alkoholische Lösung des Salzes in Wasser, so entsteht ein völlig amorphes, in Alkohol unlösliches Salz.

Die Alkalisalze ausgenommen, sind die Salze der Illurinsäure in Wasser gar nicht, in Alkohol und Petroläther sehr schwer löslich. Äther und Benzol lösen auch sehr wenig, in Chloroform lösen sich dagegen alle, sowohl normale als saure leicht.

Wie schon oben beim Besprechen des Illurinbalsams erwähnt wurde, schied sich einmal beim Stehen einer Lösung der Rohsäuren in Soda ein schön kristallinisches Natriumsalz in geringer Menge ab. Das Salz wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und

so in Form von langen glänzenden, steifen Nadeln gewonnen. Wegen der geringen Menge wurde das Salz nicht zerlegt, sondern nur eine Kristallwasser- und Natriumanalyse gemacht.

0.3996 g verloren beim Erhitzen bei 110° an Gewicht 0.0976 g = 24.43 %. 0.294 g des entwässerten Salzes gaben 0.0428 g Na_2SO_4 = 0.0139 g Na = 4.73 % Na.

Es ist wahrscheinlich, daß man hier mit dem von Umney erwähnten Salze von der bei 150° schmelzenden Säure zu tun hat.

Die Acetylierung und Benzoylierung verlief resultatlos. Ebenso war es nicht möglich, Alkylester der Illurinsäure darzustellen.

Leitet man unter gleichzeitiger Abkühlung trocknes Salzsäuregas in eine Lösung der Illurinsäure in absolutem Alkohol, so findet keine nennenswerte Reaktion statt, die Lösung färbt sich mehr oder weniger rotbraun, die Säure scheidet sich aber beim Gießen in Wasser größtenteils unverändert wieder aus. Erhitzt man aber gleichzeitig, so geht der Hauptteil in ein amorphes, braunes Harz, ein kleiner Teil in eine isomere Säure über.

5.0 g Säure wurden in 50 g heißem, absolutem Alkohol gelöst, in die noch heiße Lösung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Am besten unterbricht man die Operation nach etwa einer halben Stunde, wenn die Lösung anfängt, sich dunkel zu färben. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Eiswasser gegossen. Es fiel eine rötlichweiße, körnige Masse aus, die gut ausgewaschen und zur weiteren Reinigung in Äther gelöst wurde. Beim Schütteln der rötlich gefärbten Lösung mit Soda ging alles in die Sodalösungen über. Diese wurden vereinigt und auf dem Dampfbade ziemlich stark konzentriert. Nach dem Erkalten schied sich nach und nach ein Natriumsalz in mehrere Zentimeter langen, schönen Nadeln aus. Diese wurden gesammelt, getrocknet und in verdünnter Natronlauge gelöst. Beim Ansäuern fiel die freie Säure in Form von blendend weißen, voluminösen Flocken aus. Aus einer vorsichtig mit Wasser versetzten, alkoholischen Lösung konnte sie in zu Rosetten vereinigten, schönen Nadeln oder Blättchen erhalten werden. Die Substanz war chlorfrei. Mit Ausnahme von Eisessig war sie in allen organischen Lösungsmitteln, auch Petroläther, leicht löslich. Die längere Zeit über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz schmolz ziemlich scharf bei 108°—109°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{20}H_{28}O_3$
C = 75.44	75.95 %
H = 9.00	8.86 %

Die Zahlen für Kohlenstoff sind zwar im Vergleich zu den berechneten ein wenig zu niedrig ausgefallen, wir glauben jedoch annehmen zu können, daß hier eine mit der Illurinsäure isomere Säure vorliegt. Ein ähnlicher Fall ist nämlich von Vesterberg bei der Dextropimarsäure[1]) beobachtet worden. Die Ausbeute war so gering, ca. 6—8 % des Ausgangsmaterials, daß wir die Formel durch weitere Derivate nicht stützen konnten. Die Säure kann auch durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Illurinsäure mit konzentrierter Salzsäure dargestellt werden, in diesem Falle ist die Ausbeute noch geringer.

Die Versuche mit Phosphorpentachlorid, ein kristallinisches Chlorid darzustellen, lieferten keine befriedigenden Resultate.

Auch der Versuch, ein Jodid durch Umsetzung mit PJ_3 zu gewinnen, lieferte ein wenig befriedigendes Resultat. Hier schied sich zwar eine kristallinische Substanz in kleinen, quadratischen, Blättchen ab, die Menge war aber so gering, daß an eine Reindarstellung nicht zu denken war.

Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin verhält sich die Illurinsäure ziemlich indifferent. Die Säure bleibt bei den Versuchen meistens unangegriffen, nur in sehr geringer Menge entstehen harzartige Reaktionsprodukte. Karbonylgruppen waren somit auf diesem Wege nicht nachweisbar. Ebensowenig gelingt es Methoxyl-, resp. Äthoxylgruppen nach der Zeiselschen Methode nachzuweisen. Der Versuch, ein Amid durch Erhitzen des schon erwähnten, schnell abgepreßten Ammoniumsalzes im zugeschmolzenen Rohr auf 200° darzustellen, gab auch ein negatives Resultat.

Verdünnte Säuren wirken weder in der Kälte, noch beim Erhitzen auf die Illurinsäure merkbar ein. Anders verhält es sich mit den konzentrierten, gegen welche sie außerordentlich empfindlich ist. Die Einwirkung der Salzsäure ist schon oben bei den Ätherarten besprochen worden. Da der niedrige Wasserstoffgehalt das Vorhandensein eines aromatischen Kerns im Molekül möglich erscheinen ließ, wurden Versuche gemacht, die Säure zu nitrieren oder zu sulfonieren, um dadurch vielleicht reaktionsfähigere Derivate zu erhalten. Konzentrierte und rauchende Salpetersäure führen die Illurinsäure schon in der Kälte in schön orange gefärbte, amorphe Körper von stark saurer Natur über. Dieselben Produkte erhält man auch, wenn man die Säure in Eisessig löst und dann vorsichtig Salpetersäure hinzutröpfelt. Nach dem Auswaschen erwiesen sich diese Substanzen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX (1886), S. 2174.

stickstofffrei und waren also wohl als Oxydationsprodukte zu betrachten.

Ähnlich verhält sie sich gegen konzentrierte Schwefelsäure. Läßt man konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte auf Illurinsäure einwirken, so entsteht unter gleichzeitiger Entwicklung von schwefliger Säure eine intensiv blutrot gefärbte Lösung. Erhitzt man diese, so färbt sie sich noch dunkler. Die dabei gebildeten, amorphen, rotbraun gefärbten Substanzen besitzen stark sauren Charakter, sind aber schwefelfrei. Kristallinisch sind sie auf keine Weise zu erhalten. Es handelt sich wahrscheinlich auch hier um Oxydationsprodukte.

Die Jodzahl ist 159.6 und 161.4. Berechnete Jodzahl unter Annahme von zwei Äthylenbindungen für $C_{20}H_{28}O_3$: 160.8.

Die erhaltenen Zahlen würden also auf das Vorhandensein von zwei Äthylenbindungen in dem Molekül deuten. Zu demselben Resultate führt auch das Studium des Bromadditionsvermögens. Es dauerte lange, bis wir die Bildung eines Bromadditionsproduktes wirklich feststellen konnten. Tröpfelt man Brom zu einer Lösung von Illurinsäure in Chloroform oder Eisessig, so entsteht, auch beim Abkühlen mit Eis, schon beim ersten Tropfen eine deutliche Grünfärbung, die beim weiteren Zusatze immer dunkler wird. Schon von Anfang an sind Dämpfe von Bromwasserstoff bemerkbar. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels blieben dunkelgrün gefärbte, klebrige Substanzen zurück, die auf keine Weise kristallinisch zu bekommen waren.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn man Brom unter Eiskühlung in eine alkoholische Lösung der Säure tröpfelt. Das Brom wird ganz entfärbt, bis man eine 4 Atomen entsprechende Menge hinzugefügt hat, dann erst färbt sich die Flüssigkeit gelb. Das Bromderivat fällt zwar beim Eingießen in Eiswasser schön weiß aus, zersetzt sich aber beim Trocknen zu einer dunkelbraun gefärbten, klebrigen Masse. Da es nicht gelang, diese Substanz rein zu erhalten, wurde die addierte Brommenge direkt gewogen, indem die Lösung sowohl vor, als nach dem Bromzusatze gewogen wurde.

In einem kleinen Meßkolben mit Glasstöpsel wurden 0,990 g Illurinsäure in 30,685 g Alkohol gelöst und alles genau abgewogen; nachher wurde Brom unter Eiskühlung tropfenweise bis zur schwachen Gelbfärbung hinzugefügt und alles wieder gewogen. Gefundene Gewichtszunahme 1,02 g, berechnet für 4 Atome Brom 1,003 g.

Das Resultat stimmt mit der Jodzahl überein; die Säure scheint also zwei Äthylenbindungen zu enthalten.

Gegen Alkalien ist die Säure außerordentlich resistent. Alle Versuche, durch Kochen mit Kali in wässeriger und alkoholischer Lösung, oder mit Natriumalkoholat eine Spaltung zu erreichen, waren erfolglos, die Säure wurde nicht angegriffen. Auch die Kalischmelze hatte keine Einwirkung, es bildete sich nur ein obenauf schimmendes Kaliumsalz, welches beim Ansäuern die unveränderte Substanz wieder ausschied. Auch in dieser Beziehung verhält sich die Säure also ganz wie die Coniferenharzsäuren.

Ebenso resistent wie gegen Alkalien ist die Illurinsäure gegen Reduktionsmittel. Natrium und Alkohol, Zinkstaub und Natronlauge, Zinkstaub und Essigsäure, Natriumamalgam, alle bleiben ohne Einwirkung. Mit Jodwasserstoffsäure bildet sich beim geringen Erwärmen eine amorphe Schmiere. Diese Resistenz ist umsomehr eigentümlich, als man erwarten konnte, daß die Äthylenbindungen leicht angreifbar wären.

Auch die Chromsäuremischung ist ohne Einwirkung auf die Illurinsäure. Es bildet sich ein grüngefärbtes, auf der Oberfläche schwimmendes, amorphes Chromsalz, das beim Zerlegen die unveränderte Säure wieder ausscheidet. Braucht man ein Gemisch mit konzentrierter Schwefelsäure, so bilden sich ähnliche Produkte wie bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure allein.

Brom in alkalischer Lösung führt die Säure in eine farblose, amorphe, sauer reagierende Substanz über, die auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen ist.

Eine alkalische Lösung der Säure entfärbt schon in der Kälte sofort Kaliumpermanganat. Setzt man soviel Permanganat hinzu, als ungefähr einem Atom Sauerstoff entspricht, so werden, neben unveränderter Substanz, hauptsächlich Fettsäuren, Ameisen-, Essigsäure, und in Wasser unlösliche, sauer reagierende, amorphe Körper gewonnen. Kohlensäure und Oxalsäure entstehen in kaum nachweisbarer Menge. Fügt man dagegen soviel Permanganat hinzu, daß die Farbe einige Minuten bestehen bleibt, so wird das Molekül ganz zerstört. Es bilden sich dann viel Oxal- und Kohlensäure und Fettsäuren, darunter reichlich Ameisen- und Essigsäure, nur in geringer Menge eine in heißem Wasser lösliche, feste Substanz. Diese konnte durch mehrmaliges Auflösen in siedendem Wasser von begleitenden, braunen Schmieren befreit werden und fiel dann in Form von runden, farblosen Körnchen oder Blättchen aus, die unter dem Mikroskope bisweilen eine nabelförmige, zentrale Vertiefung und radiäre Streifung zeigten. Der Körper war in Alkohol und Äther leicht, in Benzol und Chloroform schwer, in Petroläther gar nicht löslich. Die

alkoholische Lösung reagierte schwach sauer. Aus keinem von diesen Lösungsmitteln gelang es jedoch, die Substanz kristallinisch zu erhalten, ebenso waren alle Versuche, kristallinische Salze darzustellen, erfolglos. Bei 110° getrocknetes Material schmolz ziemlich scharf unter Bräunung bei 194°. Die Analysen ergaben nicht genau mit einander übereinstimmende Resultate, so daß wahrscheinlich ein Gemisch vorlag. Bei der Titration mit $^{n}/_{2}$ Kalihydratlösung wurde sowohl eine Säure-, als Esterzahl erhalten, was auf Lactongruppen schließen läßt. Die Bestimmung der Jodzahl gab ein negatives Resultat, was ja auch zu erwarten war, da die doppelten Bindungen bei der Oxydation mit Permanganat leicht angegriffen werden.

Die Ergebnisse sind also kurz zusammengefaßt, folgende. In ihrem allgemeinen chemischen Verhalten zeigen die Copaiva- und Illurinbalsame große Übereinstimmung mit den Coniferenharzbalsamen und bestehen wie diese aus Gemischen von ätherischen Ölen, Resenen, sogenannten Harzsäuren und geringen Mengen Bitterstoff. Diese Körper sind miteinander so innig gemischt, und der eine in der Lösung des anderen so leicht löslich, daß es nicht möglich ist, genaue Angaben über die relativen Mengenverhältnisse zu liefern. Die ätherischen Öle machen jedenfalls stets den überwiegenden Hauptteil aus, die indifferenten Harze kommen nur in geringer Menge vor, der Gehalt an Harzsäuren kann von ca. 10 %, bei der Parasorte bis ca. 30--40 % des ganzen Balsams bei der Maracaibosorte betragen. Durch Ausschütteln einer ätherischen Lösung sukzessive mit Ammonium- und Natriumkarbonat können diese Harzsäuren in zwei Fraktionen getrennt werden. Nur beim Parabalsam sind diese ungefähr gleich groß und liefern beide kristallinische Produkte, sonst nehmen die Ammoniumkarbonatlösungen sehr wenig und nur amorphe Substanzen auf, in die Sodalösungen geht der Hauptteil. Dieser enthält kristallinische Körper in kleiner Menge. Bei allen Proben war stets ein kleiner Teil der amorphen Harzsäuren in Petroläther unlöslich und zeigte in Lösung stark grüne Fluoreszenz. Die indifferenten Harzkörper, die sogenannten Resene, sind äußerst schwierig von ätherischem Öle zu befreien und verhalten sich ganz amorph.

Die Illurinbalsame zeigen mit den echten Copaivabalsamen so große Übereinstimmung, daß wahrscheinlich ist, daß sie von einer nahe verwandten Art stammen.

Folgende kristallinische Harzsäuren sind erhalten worden:

Aus Parabalsam:

1. Eine in Ammoniumkarbonatlösung übergehende, in zugespitzten und quadratischen Blättchen kristallisierende Säure $C_{20}H_{32}O_3$. Schmelzpunkt 145—148°. Paracopaivasäure.

2. Eine in Ammoniumkarbonatlösung unlösliche, in zugespitzten Nadeln kristallisierende Säure $C_{18}H_{28}O_3$. Schmelzpunkt 111—112°. Homoparacopaivasäure.

Aus Maracaibobalsam:

1. Aus einem Bodensatze eine in zugespitzten Prismen kristallisierende Substanz. $C_{11}H_{16}O_2$ (eventuell $C_{16}H_{24}O_3$ oder $C_{22}H_{32}O_4$). Schmelzpunkt 89—90°. β-Metacopaivasäure.

2. Aus einer anderen Balsamprobe die in hexagonalen Pyramiden oder Blättchen kristallisierende Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$. Schmelzpunkt 128—129°.

Aus Illurinbalsam:

Aus zwei Proben wurde die oben erwähnte Illurinsäure gewonnen.

Die Illurinsäure ausgenommen, kommen die anderen Säuren in so minimaler Menge vor, daß es nicht möglich war, die aufgestellten Formeln durch Derivate zu stützen. Die Illurinsäure ist optisch linksdrehend und dimorph. Sie reagierte in alkoholischer Lösung sauer und bildet mit den Basen Salze. Von diesen sind die Natrium-, Baryum- und Bleisalze kristallinisch, das Silbersalz ist amorph. Alle diese sind normal. Auch ein kristallinisches Ammoniumsalz kann leicht dargestellt werden, ist aber so unbeständig, daß es nicht analysiert werden konnte. Das Baryumsalz $(C_{20}H_{27}O_3)_2Ba + 4H_2O$?) ist für die Säure charakteristisch und kristallisiert in langen, verzweigten Nadeln. Die Jodzahl und das Bromadditionsvermögen lassen auf zwei Äthylenbindungen im Molekül schließen. In ihrem allgemeinen chemischen Verhalten nähert sich die Säure den Coniferenharzsäuren, speziell der Pimarsäure. Wie diese bildet sie ein in Äther leicht lösliches Silbersalz und ein äußerst unbeständiges Ammoniumsalz, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung nicht esterifiziert, sondern geht in eine isomere Säure über und gibt schließlich charakteristische Färbungen bei den Cholesterinreaktionen. Verschiedene andere Ähnlichkeiten könnten hier angeführt werden. Es gelingt nicht Nitro- oder Sulfonsäurederivate darzustellen. Von den Coniferenharzsäuren unterscheidet sie sich durch ihre Fähigkeit in alkalischer

Lösung Silbersalze zu reduzieren. Bei den Reaktionen entstehen gewöhnlich amorphe, harzartige Produkte, sodaß es nicht möglich war, weder über die in dem Molekül vorhandenen Sauerstoffatome, noch über die innere Konstitution einige Klarheit zu gewinnen.

Die von Umney und Peinemann in verschiedenen Illurinbalsamproben beobachteten, bei 124°, respektive 122°—128° schmelzenden, kristallinischen Säuren sind wahrscheinlich Illurinsäure in mehr oder weniger reinem Zustande gewesen. Sie scheint ein konstanter Bestandteil dieser Balsame zu sein. Ob die von Fehling studierte Oxycopaivasäure damit identisch oder nur isomer ist, muß unentschieden bleiben. Die Schmelzpunkte liegen nicht weit auseinander, auch die Salze und das Verhalten gegen Alkalien zeigen große Übereinstimmung. Ein Umstand spricht gegen die Identität dieser beiden Säuren. Von einer reduzierenden Eigenschaft wird bei der Oxycopaivasäure nichts erwähnt, sodaß man annehmen muß, daß sie solche nicht besitze, da sie bei der Darstellung des Silbersalzes der Aufmerksamkeit kaum hätte entgehen können.

Die Schweitzer-Rosesche Copaivasäure und die Straussche Metacopaivasäure sind nicht wiedergefunden worden.

Vergleicht man die Angaben früherer Autoren miteinander und mit den Ergebnissen vorliegender Arbeit, so ist es auffallend, daß verschiedene Proben von derselben Handelssorte ganz verschiedene kristallinische Produkte geliefert haben. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse bei den Copaifera-Arten wie bei den Coniferen, daß verschiedene Spezies verschiedene kristallinische Säuren produzieren. Jede Balsamsorte wird nun von einem sehr ausgedehnten Gebiete und wahrscheinlich nicht stets von einer und derselben Art gesammelt. Es kann so vorkommen, daß z. B. einige Maracaibobalsamproben von dieser, andere von einer anderen Copaifera-Art stammen und folglich verschiedene Harzsäuren liefern können. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, muß der von mir bei dem Studium der Coniferenharze eingeschlagene Weg, nicht die in ihrer Provenienz stets unsicheren Handelsprodukte, sondern die Harzprodukte ganz bestimmter Bäume der Untersuchung zu Grunde zu legen, betreten werden.

d) Die übrigen Copaivabalsame.

Der surinamische Copaivabalsam (Hoepal- oder Hoaper Oil) ist zuerst von Pool[1]) untersucht worden. Er fand: spez. Gew. =

[1]) Ned. Tijdschr. 1898, S. 321.

0.942 V.Z. h = 34. Das äther. Öl beträgt 78%. Aus dem Harz erhielt er Copaivasäure (?) vom Schmpkt. 130°. In Petroläther ist der Balsam klar löslich. Der Surinambalsam ist dann auch von van Itallie und C. H. Nieuwland[1]) untersucht worden. Sie fanden das Harz unlöslich in Normalkali, löslich in 1% Kalilauge. Es ließ sich aus ätherischer Lösung mit Soda ausschütteln — an Ammonkarbonat gab die Ätherlösung des Balsams nur Spuren ab. Die S.Z. des Harzes betrug 171, die V.Z. 177.5. Das Harz ließ sich nach den üblichen Methoden nicht trennen und lieferte auch keine kristallinischen Produkte. Neben den Harzsäuren finden sich im Balsam Resene und ein krist. Sesquiterpenalkohol vom Schmpkt. 114—115°.

Für den surinamensischen Copaivabalsam ist die Blaufärbung charakteristisch, die eintritt, wenn zu der Lösung eines Tropfens Balsam in 1 ccm Essigsäureanhydrid ein kleiner Tropfen Schwefelsäure gebracht wird (Parabalsam wird dabei erst blaugrün, dann dunkelblauviolett).

Der Bahia-Copaivabalsam gibt eine ähnliche Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Er ist ziemlich dünnflüssig. van Itallie[2]) fand das spez. Gew. = 0.9603. S.Z. 57.90 V.Z. 67.40, Gehalt an äther. Öl = 61.93%, Praël[3]) spez. Gew. = 0.980, Äther. Öl 40.20%.

K. Dieterich fand:[4])

S.Z. d.	81.09	81.27
E.Z.	5.08	6.08
V.Z. k.	86.17	87.32

Der Angostura-Copaivabalsam wird bei der Essigsäureanhydrid-Schwefelsäureprobe dunkelviolett. Er tritt neuerdings wieder im Handel auf. Praël fand: spez. Gew. = 0.980—1.009, Gehalt an äther. Öl = 40.10%.

K. Dieterich fand:

S.Z. d.	79.52	83.00	75.87
	80.70	83.50	76.32
E.Z.	16.24	8.36	16.07
	17.38	7.94	16.19
V.Z. k.	95.76	96.36	91.54
	98.08	91.44	92.51

[1]) Arch. d. Pharm. 242 (1904) S. 539 u. 244 (1906) S. 161.
[2]) A. a. O.
[3]) Arch. d. Ph. 223.
[4]) Harzanalyse.

Der Carthagena-Copaivabalsam hat nach Praël ein spez. Gew. = 0.958, Gehalt an äther. Öl = 53.80 %, nach Beckurts und Brüche spez. Gew. = 0.988.

		Beckurts und Brüche	K. Dieterich	
Konstanten:	S.Z. d.	88.9	87.75	88.23
	E.Z.	—	4.55	4.67
	V.Z. h.	88.9	—	—
	V.Z. k.	—	92.30	92.90

Der Maturin-Copaivabalsam hat nach Praël ein spez. Gew. = 0.983, Gehalt an äther. Öl 45 %.

		Kremel	Dietze	K. Dieterich	
Konstanten:	S.Z. d.	77.1	78.17	78.52	82.73
	E.Z.	—	4.26	12.86	9.29
	V.Z. k.	—	—	91.38	92.02
	V.Z. h.	—	82.43	—	—

3. Hardwickiabalsam.

Der Balsam der in Indien (Ghâts of Kanara, Travancore, Karnatic) heimischen, einen großen Baum bildenden, ebenfalls zu den Caesalpinioideen gehörenden Hardwickia pinnata Roxb. = Matáyen samprâni (Trav.) Kolávu (Tinnevell.) Yeune (Manjarabad) ist dem Copaiva- (und Gurjun-) Balsam ähnlich.[1]) Er wird erhalten durch tiefe Einschnitte in das Holz des Baumes. Er enthält mehrere Harze und ätherisches Öl (Siedepunkt 225 ° C, linksdrehend). Er ist bald dünnflüssig (40 % Öl) bald sehr dick (25 % Öl).

Broughton erhielt keine „Copaivasäure," wohl aber andere Harzsäuren. Der Balsam gilt in Indien als Ersatz des Copaivabalsams.

4. Cativobalsam.

Neuerdings findet sich unter dem Namen Cativobalsam ein sehr klebriger Balsam im Handel[1]), der von der kolumbischen mit Copaifera nahe verwandten Prioria copaifera Griseb. zu stammen scheint. Wenigstens ist nach Bentham Cativa (Cativo, Cative) der einheimische Name für diese Pflanze. Die Untersuchung Weigels hat gezeigt,[2])

[1]) Watt, Dict. of econom. prod. of India IV, p. 202 auch Pharmacogr. indica.

[1]) Holmes, Cativo in Pharm. Journ. 1902, 69, p. 296 (mit analyt. Daten von Umney). Vgl. auch Linn. Transact. 23, p. 390, Tab. 40.

[2]) Weigel, Zur Kenntn. d. Cativobalsams Pharm. Centrh. 1903, S. 147.

daß der Balsam in der Tat den Charakter eines Resinolsäureharzes besitzt; an Alkali gehen 75—80 %. Er enthält 13 % Resen und 20 % ätherisches Öl. Die von Weigel bestimmten Konstanten sind: S. Z. d. 126.92—131.97. E. Z. 25.27—28.13. V. Z. h. 153.58—157.24. Umney fand S.Z. d. 126.5, E.Z. 27.2, V.Z. h. 153.7, Asche 1.54 %.

Anhang.

Silphiumharz.

Das Silphiumharz ist ein angenehm terpentinartig riechendes Harz, das aus Stamm und Blättern der nordamerikanischen Composite Silphium laciniatum L. ausschwitzt. Er soll 37 % einer Harzsäure und 19 % Terpene enthalten. Daneben Wachs und Zucker.[1]

Ich habe das Harz nicht untersucht, stelle es daher nur unter Reserve an diese Stelle des Systems, da ich die Angabe finde, daß es eine Harzsäure enthalte.

D. Resinolharze.

Zu dieser Klasse gehören die Harze, welche nur Resinole, keine Resene oder Resinolsäuren enthalten. Hierher ist nur ein Harz zu rechnen, das auch, seiner ganzen Bildung nach, isoliert steht, das Resina Guajaci, das Harz des Holzes von Guajacum officinale, das den physiologischen Charakter eines „Kernharzes" besitzt (vergl. den botanischen Teil).

Guajacharz.

Das Guajacharz ist das Harz des Kernholzes der westindischen Zygophyllee Guajacum officinale und wird besonders auf der Insel Gonaive bei Domingo gewonnen. Das Kernholz enthält etwa 25 % Harz. Es entsteht ganz analog dem Kerngummi, das sich als Verschluß der Gefäße im Kernholze zahlreicher Bäume (Kernholzbäume) findet. Es erfüllt auch die analoge Funktion, d. h. es dient zum Verschlusse der Gefäßlumina behufs Ausschaltung derselben aus dem Saftverkehr. Außer in Form von Verschlußpfropfen im Lumen der Gefäße scheint es auch bisweilen in größeren Hohlräumen des Kern-

[1] Hartwich, Neue Arzneidrogen, S. 310.

holzes als Balsam vorzukommen und von dort her durch Spalten freiwillig nach außen zu treten. Wenigstens werden so die rundlichen Körner erklärt, die sich am Baum finden (Guajac in Tränen). Vielleicht ist dies aber auch nach Verwundungen gebildetes typisches Wundharz des Harzflusses des Baumes. Daß nach tiefgehenden Verletzungen des Baumes durch Einschnitte Harz austritt, darf als erwiesen gelten. Meist wird aber das Harz in der Weise gewonnen, daß man die gefällten Stämme der Länge nach aufspaltet, wagerecht legt, durch Feuer das Harz ausschmilzt und das Harz in Gefäßen auffängt, in denen es dann erhärtet (Guajac in massis). Die Bereitung durch Auskochen des geraspelten Kernholzes mit Seewasser und Abschöpfen des Harzes scheint seltener geübt zu werden. Unter dem Mikroskop erscheint Guajacharz amorph. Dünne Splitter sind durchscheinend.

Von welcher Pflanze der von dem echten ganz abweichende in der Parfumerie verwendete aromatische Guajacharz von Peru (Res. guajac. peruviana aromatica) stammt, ist nicht bekannt.

Das Guajacharz ist seit Anfang dieses Jahrhunderts Gegenstand der Untersuchungen zahlreicher Chemiker gewesen und frühzeitig schon wurde seine Eigenart erkannt. Bereits weiter oben in der historischen Einleitung (S. 139 ff. und 186 ff,) habe ich über die Untersuchungen dieses Harzes durch Buchner, Trommsdorff, Brande, Unverdorben, Ebermayer, Thierry, Righini, Sobrero, Völckel, Pelletier, Deville, Kosmann, Hlasiwetz, Gorup-Besanez, Schönbein, Barth, v. Gilm, Nachbaur, Hadelich, Schär, Bötsch und Zeisel, Wieser, Herzig, Tiemann und Koppe, Döbner und Lücker berichtet.

Nachdem Buchner und Trommsdorff bereits beobachtet hatten, daß das Guajacharz eine Mischung mehrerer Körper von mehr oder weniger ausgesprochenem Säurecharakter sei, wurde[1]) von Hlasiwetz[2]) im Jahre 1859 die kristallinische Guajacharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$ aus demselben isoliert und näher untersucht. 1862 isolierte Hadelich[3]) die amorphe Guajaconsäure, der er die Formel $C_{19}H_{20}O_4$ gab und das sogenannte β Harz (Guajacinsäure), dessen Zusammensetzung indes nicht sicher festgestellt wurde, ferner das Guajacgelb.

In minimaler Menge beobachtete Thierry die Guajacsäure (Guajacylsäure).

Durch Schmelzen des Harzes, wie auch der Guajacharzsäure mit Kalihydrat wurde von Hlasiwetz und Barth[4]) Protocatechusäure $C_6H_3{<}^{(OH)_2}_{COOH}$ neben Fettsäuren erhalten.

Durch trockene Destillation des Guajacharzes wurden bereits 1826 von Unverdorben[5]) zwei ölige Körper erhalten, von denen der leichtere als Guajacen,

[1]) Zusammenstellung im allgemeinen nach Döbner und Lücker.

[2]) Liebigs Annalen, Bd. 112, S. 182; Bd. 119, S. 266; Bd. 130, S. 346.

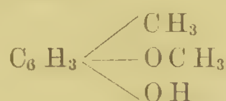
[3]) Journ. pr. Chem. 87, 321.

[4]) Liebigs Annalen 130, S. 346.

[5]) Poggendorffs Annalen 7, S. 316.

der schwerere als Guajacbrandsäure von ihm bezeichnet wurde. Der erstere, dessen Zusammensetzung C_5H_8O von Deville[1]) festgestellt und welcher dann von Völckel[2]) Guajol genannt wurde, ist, wie Herzig[3]) nachwies, identisch mit dem von Lieben und Zeisel[4]) aus Propionaldehyd und Acetaldehyd synthetisch dargestellten Tiglinaldehyd $\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH & = & C{-}CHO \end{array}$ (Dimethylacroleïn).

Das andere Destillationsprodukt des Guajacharzes, die Guajacbrandsäure Unverdorbens, welches dann von Sobrero[5]) als Pyroguajacsäure, von Pelletier und Deville[6]) als Guajacylhydrür bezeichnet und von letzterem als nach der Formel $C_7H_8O_2$ zusammengesetzt erkannt wurde, erhielt von Völckel[7]) den Namen Guajacol und wurde von Gorup-Besanez[8]) als der Monomethyläther des Brenzcatechins erkannt. Hlasiwetz und Nachbaur[9]) zeigten, daß neben Guajacol noch das homologe Kreosol



als Destillationsprodukt des Guajacharzes entsteht; sowie ferner das von Pelletier und Deville[10]) beobachtete, kristallinische Pyroguajacin $C_{19}H_{22}O_3$, welchem Wieser[11]) die Formel $C_{18}H_{18}O_3$ gibt. Herzig und Schiff[12]) geben ihm die Formel: $C_{12}H_{10}(OH)(OCH_3)$ Schmelzpunkt 180—183°. Es liefert bei der Zinkstaubdestillation Guajen = $C_{12}H_{12}$.

Durch trockne Destillation des Guajacharzes mit Zinkstaub erhielt ferner Bötsch[13]) Kreosol, Toluol, Meta- und Paraxylol, wenig Pseudocumol und einen kristallinischen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$ das Guajen.

O. Döbner und E. Lücker[14]) fanden die Zusammensetzung wie folgt:

In Alkohol löslich	Guajacharzsäure	11.15 %
	Guajaconsäure	50.00 %
	Guajacinsäure (β-Harz)	11.75 %
In Alkohol unlöslich	Gummi	9.64 %
	Asche	2.10 %
	Rückstand und Verlust	15.36 %

[1]) Journ. für prakt. Chem. 33, S. 316.
[2]) Liebigs Annalen 89, S. 348.
[3]) Wiener Monatshefte für Chem. 1882, S. 118.
[4]) Ber. chem. Ges. 14, S. 932.
[5]) Liebigs Annalen, Bd. 48, S. 19.
[6]) Lieb. Ann. 52 S. 402.
[7]) Liebigs Annalen Bd. 89, S. 345.
[8]) Liebigs Annalen Bd. 143, S. 166; 147, S. 247.
[9]) Liebigs Annalen Bd. 106, S. 339; 106, S. 382; 119, S. 277.
[10]) Liebigs Annalen Bd. 52, S. 402.
[11]) Wiener Monatshefte 1, S. 595.
[12]) Ebenda 19 (1898), S. 101. (Auch 18 S. 714.)
[13]) Wien. Monatsh. 1880, S. 615.
[14]) Über das Guajacharz, Arch. d. Pharm. 1896, S. 590. Auch Döbner, Ber. d. chem. Ges. 27 S. 2023 und Döbner und Sauer Arch d. Pharm. 1896, S. 640

Sie erhielten bei der trockenen Destillation von 400 g Harz: 20 g Tiglinaldehyd (Siedepunkt 117^0), 100 g einer Mischung von Guajacol (Siedepunkt 205^0) und Kreosol (Siedepunkt 220^0) und 10 g Pyroguajacin, außerdem noch bis gegen 300^0 siedende Öle von kreosolartigem Geruch.

Die Analyse der Guajacharzsäure, die sich als Kalisalz abscheidet, wenn zu dem alkoholischen Auszuge Ätzkali hinzugefügt wird, ergab

				Berechnet für	
				Hlasiwetz Formel	Döbners Formel
Gefunden				$C_{20}H_{26}O_4$	$C_{20}H_{24}O_4$
C = 72.94	72.96	72.87	73.26	72.72	73.17 %
H = 7.59	7.14	7.57	7.69	7.87	7.31 %

Sie erhielten eine Monobenzoyl-Guajacharzsäure = $C_{20}H_{23}O_4(C_7H_5O)$, nahmen also ein Phenolhydroxyl an.

Herzig und Schiff[1]) gaben jedoch neuerdings der Guajacharzsäure die Formel: $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OH)_2 \cdot = C_{20}H_{26}O_2$ (und formulieren das Pyroguajacin $C_{13}H_{14}O_2$), Hlasiwetz erhielt von der Guajacharzsäure neutrale und saure Alkalisalze z. B. $C_{20}H_{24}K_2O_4 \cdot 2H_2O$ und $C_{20}H_{25}KO_4 \cdot H_2O$.

Durch Spaltung mit Chormethyl bei 140^0 im Rohr erhielt Döbner wie schon Herzig einen bei 185^0 schmelzenden kristallisierten Körper; bei der trockenen Destillation der Guajacharzsäure neben Guajacol und Pyroguajacin auch Guajol (Tiglinaldehyd).[2])

Die Guajaconsäure, die in Äther sich leicht löst, ist weiß, amorph, schmilzt bei 74—76^0, ist stickstofffrei, löst sich in Ätzalkalien, nicht in Karbonaten und lieferte bei der Analyse:

			Berechnet für	
			Hadelichs Formel	Döbners Formel
Gefunden			$C_{19}H_{20}O_5$	$C_{20}H_{24}O_5$
C = 69.53	69.49	70.14	69.51	69.76 %
H = 7.04	6.83	6.79	6.09	6.97 %

Sie lieferte eine Dibenzoyl- und eine Diacetylguajaconsäure, enthält also wenigstens zwei Hydroxyle. Die trockene Destillation ergab: Tiglinaldehyd, Guajacol und Pyroguajacin, schmelzendes Kali: Protocatechusäure, flüchtige Fettsäuren und Phenole (Homobrenzcatechin?).

Die Guajacinsäure (β-Harz Hadelichs) ist in Äther unlöslich, hellbraun, amorph, löslich in Ätzalkalien, nicht in Karbonaten und schmilzt ca. bei 200^0.

Die Analyse ergab:

Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{22}O_7$
C = 64.73	64.41	65.28 %
H = 5.89	5.82	5.70 %

Sie lieferte eine Tribenzoylverbindung. Die trockene Destillation ergab Tiglinaldehyd, Kreosol und höher siedende Öle.

[1]) Studien über die Bestandteile des Guajacharzes, Monatsh. f. Chem. 19 (1899), S. 95.

[2]) Herzig und Schiff (Monatsh. f. Chem. 18 (1897), S. 719 konnten das Guajol nicht in den Destillationsprodukten der Guajacharzsäure auffinden.

Die Guajacsäure Thierrys wurde nicht wiedergefunden, dagegen Guajacöl (0.7 %) und Guajacgelb (0.7 %).

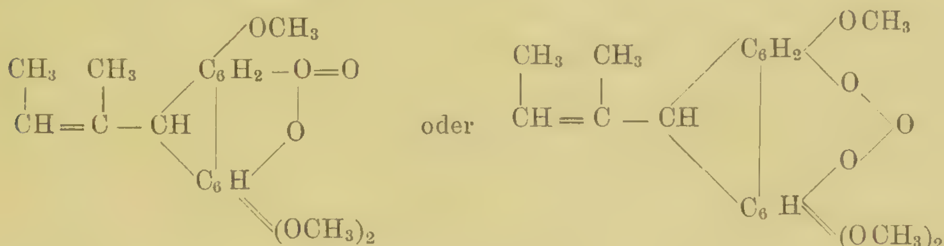
Das Guajacgelb ist stickstofffrei, löst sich in Alkalikarbonaten und bildet blaßgelbe quadratische Oktaeder (Hadelich) Schmelzpunkt 115°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer Farbe.

Die Analyse ergab:

Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{20}O_7$	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_7$
C = 64.51	64.20	64.51	64.17 %
H = 5.78	6.11	5.37	5.88 %

Über die Synthese der Säuren vgl. vorn S. 36.

Das Guajacblau betrachten sie als ein Ozonid etwa der Formel = $C_{20}H_{24}O_5 + O_3 = C_{20}H_{20}O_6 + 2H_2O$ aus Guajaconsäure entstanden. Sie gaben demselben die Konstitutionsformel:



Jedenfalls sind wir berechtigt, die sog. „Säuren" des Guajacharzes zu den Harzalkoholen oder Resinolen zu rechnen, das Guajacharz also zu den Resinolharzen.

Ernst Paetzold[1]) faßt die Ergebnisse seiner Studien über das Guajacharz, bei denen er sich meiner Methode der fraktionierten Ausschüttelung mit Soda, Kalilauge usw. bediente, in folgende Sätze zusammen:

„Aus dem durch Schwelen gewonnenen Handelsharze, das als Resina Guajaci depurata bezogen worden war, konnten isoliert werden: durch Behandlung des in Äther löslichen Anteiles des Harzes mit Sodalösung: Guajacgelb, Vanillin und Guajacsäure; durch darauffolgende Behandlung mit Kalilauge: Guajacharzsäure und Guajaconsäure (Hadelich). Im Äther blieb so noch in Lösung: ätherisches Guajacöl und ein resenartiger Körper.

Aus dem in Äther unlöslichen Teil, dem alten β-Harze Hadelichs, gewann ich durch Auskochen mit Wasser Saponin.[2])

[1]) Beitr. z. pharmakognost. u. chem. Kenntn. d. Harzes und Holzes von Guajacum officinale L., sowie des Palobalsams. Dissert. Straßburg 1901, hier die Literatur ziemlich vollständig.

[2]) Über dies Saponin vgl. auch Friboes, Beitr. z. Kenntn. d. Guajacpräparate, Stuttgart, Enke 1903 (Preisschrift).

Dem Rückstande entzog Methylalkohol in geringer Menge einen der Guajaconsäure Hadelichs nicht gleichenden, aber zu Blau oxydierbaren Körper, der vielleicht die eigentlich oxydable Substanz in reinerer Form darstellt, als die Guajaconsäure es tut.

Guajaconsäure ist wahrscheinlich ein Gemenge des Stoffes mit anderen nicht isolierten Körpern.

Der eigentlich bläubare Stoff wurde durch Reduktion aus dem erst dargestellten Oxydationsprodukt, dem Guajacblau, gewonnen.

Die Hauptmenge des β-Harzes ist ein amorpher, brauner Körper, der aufzufassen ist als spontan veränderte Guajaconsäure.

Die verschieden schnelle Zersetzung gebläuter Tinkturen beruht wesentlich auf verschieden großem Gehalte an diesem Körper.

Das Guajacblau konnte in reiner Form gewonnen werden und wurde als intermediäres Oxydationsprodukt auf dem Wege der Oxydation zu einer diesem β-Harzstoffe analogen Substanz erkannt. Es ist ein unter allen möglichen Einflüssen außerordentlich leicht zersetzbarer Körper. Das Wesen seiner Zersetzung besteht darin, daß er zerfällt in genanntes Oxydationsprodukt und in wieder oxydierbare Substanz. Eine Abgabe von Sauerstoff in gasförmigem Zustande konnte, im Gegensatz zu anderen Mitteilungen, bei der Zersetzung nie beobachtet werden. Die Zersetzung wird außerordentlich beschleunigt durch Säuren. Durch Anstellen der Oxydationsreaktion in der Weise, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit nur mit einigen Tropfen Guajacharzlösung versetzt und sofort mit Chloroform ausschüttelt, kann man in nicht zu vermeidenden Fällen die üble Beeinflussung durch die Säuren am besten umgehen.

Das Guajacgelb ist ein phenolartiger Körper der Formel $C_{10}H_9O_2 \cdot OH + H_2O$.

Das ätherische Öl ist kein eigentlicher Harzbestandteil, sondern durch Verunreinigung des Harzes mit Rinde in dasselbe hineingekommen; es findet sich im Holze nicht vor. Im übrigen enthält das Guajacholz genau dieselben Bestandteile wie das Harz, nur in der quantitativen Zusammensetzung zeigen sich Unterschiede. Auf Kosten der Guajaconsäure ist im Harze ein großer Gehalt an β-Harzsubstanz festzustellen.

Das Harz dient zur Konservierung des Holzes und entsteht schon relativ früh im Splinte; dabei zeigt sich, daß es im inneren Splinte ganz dieselbe Zusammensetzung wie im Kernholz hat; nur die Menge des Saponins ist im Splinte größer; sie steigert sich noch mehr im äußeren Splint.

Auf den Saponingehalt ist eine frühere Angabe, die das Guajacharz den Glykosidharzen zurechnete, zurückzuführen.

Im Saponin ist ferner der Träger der Heilwirkung von Harz und Holz zu vermuten. Die Rinde enthält gleichfalls Saponin, ihr fehlen die anderen Harzbestandteile gänzlich.

Mit dem Harze teilt sich in die biologische Aufgabe ein sonderbarer, im höchsten Grade fadenziehender Körper, das Guttin, welches in seinen Eigenschaften viel an das Viscin der Mistel erinnert. Bei der trockenen Destillation entsteht daraus hauptsächlich Dipenten.

Das als Wundharz aufzufassende pathologisch entstandene Tränenharz, die Resina Guajaci in lacrimis ist qualitativ genau so zusammengesetzt wie das Schwelharz, quantitativ herrscht in ihm ganz bedeutend die Guajacharzsäure vor, während das β-Harz zurücktritt. Dem Harze beigemengt findet sich etwas Gummi."

Demnach wäre also die Guajaconsäure der früheren Autoren kein einheitlicher Körper. Neuerdings ist es denn auch in der Tat P. Richter[1]) gelungen, die Guajaconsäure in eine in Rhomboëdern kristallisierende, bei 127° schmelzende β-Guajaconsäure ($C_{21}H_{26}O_5$) und eine amorphe α-Guajaconsäure ($C_{22}H_{24}O_6$ oder $C_{22}H_{26}O_6$) zu zerlegen. Nur die letztere gibt mit Bleisuperoxyd Guajakacblau ($C_{22}H_{24}O_9$?), eine tiefblaue Substanz mit Metallglanz, die mit schwefliger Säure reduziert wieder in α-Guajaconsäure übergeht. Richter stellte für die Guajaconsäuren und das Guajacblau auch Konstitutionsformeln auf.

Paetzold fand folgende prozentische Zusammensetzung: β-Harz 15 %, Guajaconsäure 70.5 %, Guajacharzsäure 11.25 %, Äther. Öl und Resen 1.00 %, Guajakgelb, Guajaksäure, Vanillin u. Verlust 2.25 %.

E. Aliphatoresine.

Aliphatische (oder Fett-)Harze.

Unter diesem Namen mögen die Harze subsummiert werden, welche namentlich dadurch von den übrigen abweichen, daß im Harzkörper Substanzen der Fettreihe überwiegen.

[1]) Zur Kenntnis des Guajacharzes. Arch. d. Pharm. 1906. Dort auch eine Literaturübersicht.

1. Stocklack.

„Der Schellack gehört zu den Substanzen, mit welchen wir fast täglich in Berührung kommen und um welche sich doch niemand zu kümmern scheint“, schreibt Witt[1]), und mit Recht; denn obschon Schellack den Hauptbestandteil des Siegellackes bildet, obschon er in der Hutfabrikation und Feuerwerkerei, zur Politur von Holzgegenständen und zu Firnissen in Massen gebraucht wird, wußten wir bis vor wenigen Jahren über dessen chemische Zusammensetzung und besonders über dessen wichtigsten Teil, das Harz, sehr wenig.

Man sammelt ihn hauptsächlich in Ostindien, und zwar besonders in den Distrikten Assam, Pegu, Bengalen, Malabar und den Gangesländern; er kommt aber auch von den Molukken, aus Siam, Anam und Sumatra. Die besten Sorten kommen aus Bengalen und Irawaddy; Hauptausfuhrhafen ist Calcutta.

Schon früher stritt man sich um die Abstammung des Stocklackes (sticlac, laque en baton). Heute wissen wir, daß er seine Entstehung der Lack-Schildlaus, Coccus Lacca, Kerr[2]) zu verdanken hat, aber noch wissen wir nicht mit Gewißheit, ob er den Saft der Pflanze oder eine Sekretion des Insektes oder ein Gemisch beider darstellt. Als Wirt der Coccus Lacca finden wir in der Literatur angegeben: Ficus religiosa L., F. indica L., F. bengalensis, F. laccifera und andere Ficus-Arten, Urostigma rubescens, Croton lacciferus L. (Aleurites laccifera Willd.), Butea frondosa Roxb., Acacia Greggii Gray, Zizyphus Jujuba Lam.[3]), Anona squamosa[4]) sowie Weiden. Die besten Sorten Lacca kommen von den Zweigen der Sapindacee Schleichera trijuga Willd.[5]), dem Khusumbaume Indiens.

An den Zweigenden und Blattstielen dieser Bäume sammeln sich im Januar die ungeflügelten trägen Weibchen, und zwar oft in so großer Menge, daß die Zweige rot bestäubt erscheinen. Sofort nach der Paarung bohren sie ihren langen Rüssel tief in den Zweig ein, verlieren die Bewegung gänzlich, schwellen an, indem sie soviel

---

1) Altes und Neues über den Schellack, Prometheus 1896, S. 209.

2) J. Kerr, Phil. Transact. 71 (1781).

3) Beilstein, Handb. d. org. Chem. 1897, III, S. 568.

4) Miquel, Sumatra.

5) Witt, Prometheus 1896, S. 210.

6) Ball, Just. Botan. Jahresb. 1880, S. 749. Proc. amer. pharm. Soc. 1880.

Nahrung als möglich in ihren Körper aufsaugen, werden von einer harzigen Masse umhüllt und sterben schließlich ab. Das Harz läuft auch über die älteren Sproße herab und erhärtet besonders dort in reichlicher Menge. Im März ist der Harzausfluß beendet und das Harz starr geworden.

Allgemein hat man bis jetzt angenommen, daß diese Harzmassen von der Pflanze herrühren, indem diese, durch den Stich gereizt, das Insekt mit dem ausquellenden und erhärtenden Safte überziehe. Dagegen erklärt Stillmann[1]) dieselben als ein Produkt des Tieres und unterstützt seine Ansicht mit folgenden Argumenten. Der Gummilack ist kein einfaches vegetabilisches Harz, sondern besteht aus in Alkohol löslichen Harzen sowohl, wie auch aus Wachs und Gluten oder glutenartigen Substanzen; eine solche Kombination kann nur tierischen Ursprungs sein. Das Harz besitzt ferner im allgemeinen gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften, unabhängig von der Pflanzenart, von welcher es herrührt (?). Bei sorgfältigen Untersuchungen von Rinde und Holz konnten keine Verletzungen gefunden werden, die für ein Einbohren des Insektes und dadurch verursachtes Exsudat sprächen. Aber das Einbohren hat offenbar an einer ganz anderen Stelle stattgefunden. Das Harz ist samt den Läusen am Stengel herabgeflossen.

Daß Wachs und Farbstoff Produkte des Tieres sind, dürfen wir wohl als sicher annehmen.[2]) Das Fehlen der Harzgänge bildet nach meinen Untersuchungen am Benzoë-, Peru- und Tolubalsambaume absolut keinen Grund zur Annahme, daß der Baum nicht harzbildend sei. Die chemische Konstitution des Harzes allein kann uns Aufschluß geben. Sie führt uns in mancher Hinsicht zur Vermutung, daß auch das Harz, wenn nicht ganz, so doch zum Teil ein animalisches Produkt sei, daß die Entstehung des Harzes durch Umbildung des Pflanzensaftes durch das Tier erfolgt.

Echte Harze sind bisher nur bei Pflanzen gefunden worden, aber das Stocklackharz weicht in so vielen Punkten von den echten Harzen ab, daß zum mindesten die Beteiligung des Tieres an seiner Bildung nicht ausgeschlossen ist.

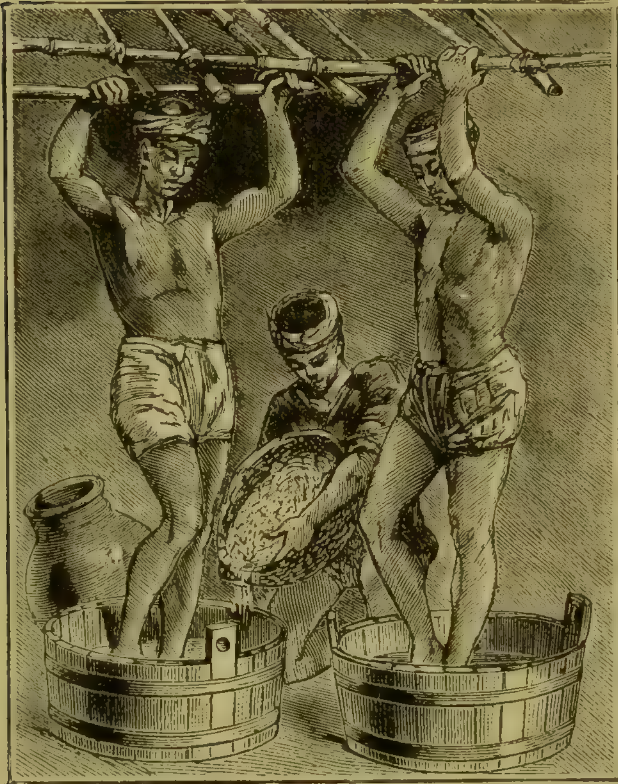
Der Stocklack, lacca in ramulis, ist das Ausgangsmaterial zur Darstellung von: Körnerlack, lacca in granis, Blocklack, lacca in massis, Schellack, lacca in tabulis, und der Farbstoffe Lacc-Lacc und Lac-dye.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 218, 1881, S. 210.

[2]) Vgl. auch Burmeister, Handb. d. Entomologie II (1835), S. 75.

Der Körnerlack ist der unmittelbar nach der Einsammlung von den Zweigen abgenommene und zerkleinerte Stocklack, dem der Farbstoff durch Waschen mit kaltem Wasser größtenteils entzogen worden ist. Er stellt bis erbsengroße, unregelmäßige, höckerige, hell- oder dunkelbraune, ins Rote und Gelbe spielende, mattglänzende, geruch- und geschmacklose Körner dar.



Figur 49.
Das Waschen des Schellacks in Indien.
Aus dem Prometheus 1896.

Der Blocklack ist der ohne weiteres geschmolzene Stocklack und bildet runde oder ovale Scheiben von dunkelbrauner bis schwärzlicher Farbe.

Der Schellack wird dadurch erhalten, daß man den Stocklack zunächst in der Kälte in Bottichen mit Wasser (oder Aschenlauge) „tritt“, dann in eisernen Kesseln über freiem Feuer mit Wasser zum Sieden erhitzt und dann vorsichtig Aschenlauge zusetzt. Diese löst zuerst den Farbstoff und nur wenig des Lackes; die Hauptmasse desselben schmilzt und steigt an die Oberfläche. Dieser flüssige Lack wird abgeschöpft, in einem Sacke ausgepreßt (geseit) und noch heiß auf Bananenblätter oder Kupferplatten ausgegossen, wo er rasch erhärtet.[1]) Diese Darstellung des Schellackes (Fig. 49 und 50) ist ein schönes Beispiel dafür, wie sinnreich oft die Eingeborenen ohne chemische Kenntnisse empirisch die richtige Behandlung des Rohproduktes gefunden haben. Der Schellack stellt so dargestellt größere oder kleinere, unregelmäßig eckige, schwach messerrückendicke Stücke dar, welche von helleren oder dunkleren, oft mehr oder weniger ins Rote gehenden Farben, mehr oder weniger durchscheinend und meist ziemlich hart und glänzend sind. Man unterscheidet im Handel hellen, blonden oder orangen und dunklen, braunen oder lederfarbenen Schellack, je nach der beim Ausschmelzen gebrauchten Hitze.

[1]) Vgl. auch Bosisto, Schellackgewinnung, Bot. Jahresber. 1886, S. 318.

Lack-Dye, seit 1796 aus Indien nach England importiert, wird durch Behandlung von Stocklack mit schwacher Sodalösung oder mit warmem Wasser und nachherigem Abdampfen der Lösung oder Fällen derselben durch Säure gewonnen. Der Farbstoff bildet quadratische Kuchen oder ein dunkelbraunes, fast schwarzes Pulver. Es war uns nicht möglich, Lack-Dye im Handel aufzutreiben.

Lack-Lack wird durch wiederholtes Auskochen von gepulvertem Gummilack mit durch kohlensaures Natron alkalisch gemachtem Wasser gewonnen. Die erhaltene Lösung von Farbstoff mit Harzen wird mit Alaun versetzt, der Niederschlag abgepresst und in quadratische Stücke geformt.

Beide Farbstoffe wurden früher vielfach gebraucht, sind aber jetzt, wie es scheint, aus dem Handel verschwunden.



Figur 50.
Das Seihen des geschmolzenen Schellacks in Indien.
Aus dem Prometheus 1896.

Die ersten chemischen Untersuchungen des Gummilackes wurden von Hatchett, Funk und John ausgeführt.

Hatchett[1]) fand folgende prozentische Zusammensetzung:

	Harz	Farbstoff	Wachs	Pfl.-Leim	Fremde Beimeng.	Verlust
Stocklack	68.0	10.0	6.0	5.5	6.5	4.0
Körnerlack	88.5	2.5	4.5	2.0	—	2.5
Schellack	90.5	0.5	4.0	2.8	—	1.8

Funk[2]) entdeckte im Stocklack einen besondern, zwischen Wachs und Harz in der Mitte stehenden Bestandteil, den er Lackstoff nannte. John bestätigte nachher die Eigentümlichkeiten dieses Stoffes. Derselbe ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Alkalien löslich; aus der alkalischen Auflösung wird er durch Säuren gefällt. Funk zerlegte den Stocklack in 65.7% Harz, 28.3% Lackstoff, 6% Farbstoff

[1]) Wöhler, Hdb. d. Ch., 1848, III, p. 739.
[2]) Buchners Rep. d. Pharm. V, 1819, p. 338. Gmelin, Hdb. d. org. Ch., IV, 1824.

Nach John[1]) enthält der Körnerlack: 66.65% Harz, zum Teil in Äther unauflöslich; 16.70% Lackstoff; 3.75% Farbstoff (Coccusrot), 3.92% Extrakt (Bitterstoff); 0.62% Stocklacksäure (Laccinsäure); 2.08% Insektenhäute (Chitin) mit Farbstoff; 1.67% wachsartiges Fett; 1.04% Salze; 0.62% Erde; 3.96% Verlust.

Die Lacksubstanz ist hart und spröde, von gelblicher Farbe durchscheinend. Schon kalter Weingeist erweicht sie, vermehrt ihr Volumen und macht sie schlüpfrig und zwischen den Fingern zerreiblich, ohne im geringsten zu kleben. Alkohol löst sie selbst in der Kochhitze nicht auf. In Äther und ätherischen Ölen unlöslich, löst sie sich in Alkalien sehr leicht und vollkommen mit hellbräunlicher, in Schwefelsäure mit schöner dunkler Amethystfarbe auf. Salzsäure scheidet sie aus ersterer Lösung wieder ab. In der Wärme entwickelt sie einen aromatischen Geruch; sie wird etwas weich, aber schmilzt auch in starker Hitze nicht, sondern verkohlt. Konzentrierte Salpetersäure löst sie nach und nach unter Bildung von Oxalsäure.

Den Stocklackfarbstoff hält John für identisch mit dem Cochenillestoff.

Büchner[2]) erklärt den Lackstoff Johns als ein Gemenge von Wachs und Harz. Er fand in den Sandrückständen des Schellacks Schwefelarsenik und glaubt, daß dieser Gehalt aus dem Flugsande der Länder, wo Gummilack gesammelt wird, herrühre.

Berzelius[3]) untersuchte den Gummilack auf sein Verhalten gegen Alkalien und Ammoniak.

Eingehend hat Unverdorben[4]) den Körnerlack untersucht und glaubt folgende Bestandteile nachgewiesen zu haben: 1. Wachs. 2. Olein- und Stearinsäure in geringer Menge. 3. Ein in Alkohol und Äther lösliches Harz. 4. Ein in Alkohol, aber nicht in Äther lösliches Harz, in großer Menge. 5. Ein in kaltem Alkohol sehr wenig löslicher, sich den Harzen anreihender Körper (G). 6. Ein kristallinisches Harz (F). 7. Ein brauner Extraktivstoff, in sehr geringer Menge. Körner- und Stocklack enthalten außerdem Funk-Johns Lackstoff und einen extraktiven Farbstoff.

Sonderbarerweise findet man in allen Werken, Unverdorben habe seine Harze α-, β-, γ-, δ- und ε-Harz genannt. In der zitierten Originalarbeit ist dies nicht der Fall. Der Verfasser benutzt andere Bezeichnungen.

Der Körnerlack wurde von Unverdorben mit 60grädigem Alkohol gekocht und die Lösung heiß filtriert. Auf dem Filter bleiben Insektenhäute, Holzstückchen, Wachs und sog. Lackstoff. Die alkoholische Lösung, die beim Erkalten eine gallertige, braune Masse (= ε-Harz der Handbücher z. B. bei Wöhler), 8% des Lackes, absetzt, wird mit Wasser vermischt, der Alhohol abgedampft, die wässerige Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Harz getrennt und mit Phosphorsäure gefällt. Es fallen zwei Harze aus (½%), das eine (A) ist in Äther und Kalilauge löslich, in letzterer mit violetter Farbe, das andere geht nicht in Äther und riecht beim Schmelzen nach Schellack. Der Harzrückstand wird wieder in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Es schlägt sich eine gallertartige, braune Masse nieder, die an der Luft erhärtet, (B) 70%, (= β-Harz der Handbücher). Der Ätherrückstand wird in Alkohol gelöst, mit überschüssigem Magnesiumkarbonat gekocht; letzteres, rot gefärbt, wird mit Salzsäure zersetzt; es bleibt ein gelbbrauner Körper zurück (F), 2% (= γ-Harz der Handbücher), der aus Äther in orangegelben, spießigen Nadeln

[1]) Chemische Schriften, Berlin 1806, V, p. 1.

[2]) Jahresber. 1828, VII, p. 243.

[3]) Annal. d. Ch. und Pharm., 1846, LIX, S. 96.

[4]) Poggend. Ann. 1828, XIV, S. 116.

kristallisiert, in Schwefelsäure sich mit roter Farbe löst und mit Basen braune bis violette Verbindungen gibt. Die in Alkohol lösliche Harzmagnesia wird mit Salzsäure gekocht und zerlegt; das gefällte Harz, (G) (= δ-Harz der Handbücher), ist in Äther und Alkohol leicht löslich, nicht völlig hart, sondern biegsam.

Verfasser glaubt nicht, daß sich diese Harze auf dem beschriebenen Wege vollständig von einander trennen lassen. Vorzüglich bei konzentrierten Lösungen derselben sieht man deutlich, wie das eine in der Flüssigkeit unlösliche das andere lösliche zurückhält und umgekehrt. Er vermutet ferner, daß einige der Harze, wenn sie sich mit Kali oder Ammoniak verbinden, dabei umgewandelt werden.

Eine ebenso eingehende, aber noch wichtigere Arbeit lieferten Nees v. Esenbeck und Cl. Marquart.[1]) Nach ihnen besteht der Schellack aus einem innigen Gemenge von vier Harzen, etwas Wachs und Spuren von Lacksäure.

Das Betaharz ist in Äther unlöslich, von schwach saurer Natur und steht in Rücksicht seines chemischen Verhaltens gleichsam zwischen dem 2. Alphaharz und dem Lackstoff in der Mitte.

Das 1. Alphaharz, mittelst Bleizucker vom zweiten getrennt, ist orangegelb, fest, nicht kristallisierbar, geruchlos. Ammoniak und Kalilauge lösen es mit schönster, intensiv violetter Farbe. Die weingeistige Lösung rötet schwach Lackmuspapier.

Das 2. Alphaharz ist goldgelb, noch bei 15° ganz weich und besitzt den Schellackgeruch in vollem Maße. Die weingeistige Lösung reagiert stark sauer.

Der Lackstoff ist der von siedendem Alkohol nicht gelöste Teil. Er ist gelb, undurchsichtig, weich wie erweichter Leim und hat die ursprüngliche Form der Schellackstückchen beibehalten.

100 Teile Körnerlack wurden zerlegt in 25% Lackstoff, 3% Wachs und 72% Lackharz, das aus 43 Teilen Betaharz und 39 Teilen Alphaharz zusammengesetzt war.

Preschern[2]) fand im Jahre 1873, daß Schellack beim Schmelzen mit Natron- oder Kalilauge Azelainsäure liefert und schloß daraus, daß im Schellack ein Harz enthalten sei, welches ganz andern Verbindungen seinen Ursprung verdanke, als die bisher untersuchten Harze. Während die Terpenharze durch Oxydation von Terpenen, die Harze der Umbelliferen und andere aus sauerstoffhaltigen Ölen der aromatischen Reihe sich bildeten, entstehe der Schellack aus gewissen Wachsarten und Fetten.

Hirschsohn[3]) untersuchte auch den Schellack und stellte dessen Löslichkeitsverhältnisse fest. Es lagen ihm 21 Proben von Resina Laccae und 2 von Sonoralack vor. Letzterer unterscheidet sich durch das Verhalten des alkoholischen Auszuges zu Bleiacetat vom Gummilack. Sonoralack gibt einen gelblich-weißen, Gummilack einen rotvioletten Niederschlag. Das Verhalten des Petroläthers kann zu einer Wertbestimmung des Gummilacks und zum Nachweis von Verfälschungen dienen. Stickstoff war überall nachweisbar, Proben auf Schwefel, Zimtsäure und Umbelliferon verliefen negativ.

J. M. Stillmann[4]) untersuchte Schellack aus Arizona. Die eine Sorte zeigte das allgemeine Verhalten des indischen Schellacks; sie stammte von Larrea mexicana und ergab bei der Analyse:

[1]) Ann. d. Pharm., 1835, III, p. 286.

[2]) Preschern, Über den Schellack. Diss. Rostock 1873.

[3]) Arch. d. Pharm. 1878, 213, S. 290.

[4]) Ber. d. chem. Ges. 1880, S. 754.

Harze und andere in abs. Alkohol lösliche Körper	61.7 %
Mit Wasser ausgezogener Farbstoff	1.4 %
In Ätzkali lösliche Stoffe (Lackstoff)	26.3 %
Unlöslicher Rückstand	6.0 %
Verlust und durch Ätzkali ausgezogener Farbstoff	4.6 %

Eine zweite Sorte, von Acacia Greggii stammend, war der ersteren ähnlich, enthielt aber weniger Farbstoff.

R. Williams[1]) bestimmte die Gesamt-Kaliabsorption, den Prozentgehalt an zur Neutralisation der „freien Säure" erforderlichem Kali, die Jodabsorption, die Asche und den Gewichtsverlust beim Trocknen bei 100°.

Gesamt-kaliabsorption	Kali zur Neutralisation der freien Säure
21.14	5.60

Ungefähr gleichviel an Kali gebrauchten Copal und Mastix, viel mehr (das dreifache) Kolophonium und Sandarac.

Die einzige wichtigere Arbeit neueren Datums ist die von R. Benedikt und E. Ehrlich.[2]) Die Verfasser erhielten durch Behandlung des von Wachs befreiten Schellacks mit verdünnten Alkalien, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther eine balsamähnliche Masse, den flüssigen Schellack, welcher durch Mischen mit festem Schellack ein plastisches Harz von jedem gewünschten Grade von Weichheit darstellt.

Zur Reinigung des flüssigen Schellacks wird er mit Alkohol und überschüssiger Magnesia am Rückflußkühler gekocht, dann mit Wasser versetzt und der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert. Das Filtrat, das den gesamten flüssigen Schellack in Form seines Magnesiasalzes enthält, wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Reiner flüssiger Schellack ist dickflüssig, zähe, hat die Zusammensetzung $C_{46}H_{72}O_{12}$, die Säurezahl 204. Seine Erdalkalisalze sind in kaltem Wasser in jedem Verhältnis löslich.

Das von Wachs befreite Harz gab bei der Oxydation mit Permanganat in stark alkalischer Lösung eine reichliche Ausbeute von Azelainsäure. Verfasser konnten so das ganze Harz in Azelainsäure und Fettsäuren überführen. Es entstehen nämlich neben der Azelainsäure auch buttersäureartig riechende Produkte.

A. Gascard[3]) zerlegte den Gummilack durch 95 %igen Alkohol in drei Teile. Die in dem Lösungsmittel unlösliche Partie besteht aus Trümmern von Insekten, mehreren noch nicht genau bestimmten, stickstoffhaltigen Substanzen und einer in sehr geringer Menge vorhandenen wachsartigen Substanz, die bei 12° schmilzt und, in heißem Benzin gelöst, beim Erkalten aus der Lösung kristallisiert. Der in der Kälte zur Lösung gelangende Anteil, der dem Gummilack seine harzige Beschaffenheit gibt, erscheint hauptsächlich als ein Gemenge verschiedener Fettsäuren, enthält aber auch Stickstoff, da er beim Erhitzen mit Kalk Ammoniak entwickelt. Endlich lößt sich in kochendem Alkohol noch ein beim Erkalten in Nadeln kristallisierendes Wachs.

[1]) Pharmac. Centralhalle, 1889, S. 140.
[2]) Monatsh. für Chem. 1888, 9, S. 157.
[3]) Journ. d. Ph. et Ch. 1893 I, p. 365.

In einer Arbeit von F. Ulzer und R. Defris[2]) über die Trennung von Fettsäuren und Harzsäuren nach Gladding und nach Twitchell wird von „Schellackharzsäuren" gesprochen. Verfasser fanden, daß die Silbersalze der Schellackharzsäuren im Gegensatz zu den andern Harzsäuren in Äther unlöslich sind und ferner, daß Schellackharzsäuren bei der Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung zum Teil in Ester übergeführt werden, während die Fichtenharzsäuren nicht verestern. So fanden Verfasser in einem braunen Schellack nach Twitchell 66,5 %, in einer helleren Sorte 72,8 % Harzsäuren.

Das Wachs ist eingehend untersucht worden. Nach Nees v. Esenbeck und Marquart[1]) bildet es eine weiße, zerreibliche Masse vom Schmelzpunkt 60°. Es verkohlt beim Erhitzen mit dem unangenehmen Geruche verlöschender Talgkerzen. Mit kalter Schwefelsäure färbt es sich nach 18 Stunden rötlich. Mit kochender Kalilauge bildet es eine in Ätzlauge unlösliche Seife, die in warmem Wasser zu schäumender Flüssigkeit zergeht und durch Alkohol wieder gefällt wird.

A. Kaufmann[2]) wies darin folgende vier Körper nach:

1. einen Alkohol $C_{28}H_{58}O$
2. „ „ $C_{30}H_{62}O$
3. Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ vom Schmelzpunkt 90° bis 90,5°
4. einen Körper von der Formel $C_{28}H_{54}O_2$ vom Schmelzpunkt 80—81°.

R. Benedikt und F. Ulzer[3]) untersuchten Wachs aus Körnerlack und technischem Schellackwachs. Das erstere war gelblichgrau und schmolz bei 59—60°. Es gab bei der Verseifung und nachheriger Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Gemenge von Ceryl- und Myricylessigester, die durch Ätheralkohol getrennt wurden. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali resultierte Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$ und Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$. Das Körnerlackwachs besteht zu etwa 50% aus freien Wachsalkoholen; die übrige Menge der Alkohole ist an Fettsäuren gebunden; diese letzteren bestehen zum größten Teil aus Stearin-, Palmitin- und Ölsäure.

Im technischen Schellackwachse, einer harten, spröden, dunkelbraunen Masse, fand sich außer den bereits für das Körnerlackwachs gefundenen Bestandteilen noch ein Vertreter einer neuen Körpergruppe, der „Harzwachse", zusammengesetzte Äther von Harzsäuren mit Wachsalkoholen. Das reine Harzwachs bildete gelbe, durchscheinende, knetbare Scheiben, die bei 56° schmolzen. Bei der Verseifung wurde Ceryl- und Myricylalkohol gefunden, die abgeschiedene Säure zeigte die Eigenschaften des Kolophoniums; es besteht demnach das Harzwachs (nach Ansicht der genannten Autoren) aus Abietinsäure-Ceryl-Myricyläther.

Ebenso eingehend hat Gascard[4]) das Körnerlackwachs untersucht. Nach ihm ist das in kochendem Alkohol lösliche Wachs ein Gemisch mehrerer Myricylester, die mehr als 50% freien Myricylalkohol einschließen; eine kleine Menge Cerylalkol findet sich frei oder gebunden. Die Säuren, welche ungefähr die Hälfte des Myricylalkohols binden, sind: Melissylsäure, Cerotinsäure, Ölsäure und Palmitinsäure.

Wie ersichtlich, stimmen die Untersuchungen von Benedikt und Gascard ziemlich genau überein und wir dürfen die Frage der Zusammensetzung des Schellackwachses als gelöst betrachten.

---

[1]) Ztschr. anal. Chem. 1897, 36/24.
[2]) Dissertation. Bern 1887.
[3]) Monatsh. d. Chem. IX, p. 579.
[4]) Journ. d. Ch. et Ph. 1893, p. 365.

Den Farbstoff hat R. E. Schmidt[1]) aus dem Lac-dye dargestellt und ihn eingehend untersucht. Der rohe Farbstoff enthält wesentlich Kieselsäure, Phosphorsäure, Thonerde, Kalk; den reinen Farbstoff, der sich zu 10,4 bis 13,2% im Lacdye findet, nannte er „Laccainsäure". Derselbe bildet ein bräunlichrotes, kristallinisches Pulver oder dunklere, kristallinische Krusten; er löst sich reichlich, aber langsam in Alkohol, leicht in Holzgeist, Amylalkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Wasser mit blutroter Farbe; in Ligroin, Benzol und Äther ist er nahezu unlöslich. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich der Farbstoff bei 180° ohne zu schmelzen. Die wässerige Lösung schmeckt schwach zusammenziehend säuerlich und rötet blaues Lackmuspapier. Kali- und Natronlauge bewirken eine intensive fuchsinrote Färbung; auf Zusatz von Alkohol fallen die entsprechenden salzartigen Verbindungen als violette Flocken aus. Die Laccainsäure entspricht der Formel $C_{16} H_{12} O_8$. Sie steht dem Farbstoffe der Cochenille sehr nahe, ist aber, aus den spektroskopischen Untersuchungen zu schließen, mit ihm nicht identisch.

Aus dem wasserlöslichen Anteil eines aus Mexiko stammenden Gummiharzes, Gomma de Sonora, das dem ostindischen Gummilack entspricht, isolierte J. Hertz[2]) die Sarkosinsäure, $C_3 H_7 NO_2$. Durch Behandlung mit Bleicetat konnte er die Säure, die in Lösung blieb, vom Farbstoff trennen. Aus dem entbleiten und konzentrierten Filtrate schieden sich kleine Kristalle ab, die durch Lösen in siedendem Alkohol gereinigt wurden. Die Sarkosinsäure bildet weiße, seidenglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 195° und ist isomer mit Sarkosin, Alanin, Urethan und Lactamid.

Einen der Sarkosinsäure ähnlichen Körper konnte ich aus dem von mir verarbeiteten Material nicht erhalten.

Pearson und John[3]) gewannen aus dem wässerigen Anteil des Stocklackes die Stocklacksäure und zwar auf folgende Weise: Der Gummilack wurde in Weingeist gelöst, aus der Lösung durch Zusatz von Wasser das Harz ausgefällt und die von letzterem getrennte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Aus dem Rükstande wurde die Lacksäure durch Behandlung mit Äther ausgezogen, nach dessen Verdunstung sie jedoch noch nicht ganz rein zurückblieb. Sie wurde daher nochmals in Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit verdunsten gelassen, wobei die Säure kristallisierte.

Die gleiche Säure soll auch erhalten werden, wenn man gepulverten Stocklack mit Wasser auszieht, den Auszug abdampft, den Rückstand mit Alkohol digeriert, den Alkohol abdestilliert und den Rückstand nun mit Äther digeriert. Dieser Ätherrückstand, der eine helle, weingelbe dicke Flüssigkeit bildet, wird wieder in Alkohol gelöst und mit Wasser verdünnt, wobei etwas Harz ausfällt. Die wässerige Lösung wird mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt.[4])

Die Stocklacksäure bildet nach John zerfließliche, körnige Kristalle von saurem Geschmack, gibt mit Kalk- und Barytsalzen keinen Niederschlag, fällt dagegen Blei-Quecksilber- und Eisenoxydulsalze, letztere mit weißer Farbe. Mit den Alkalien und den Kalkerden bildet sie zerfließliche Salze, die auch in Alkohol

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1887, S. 1285.

[2]) Arch. d. Pharm. 1876. 208. S. 234.

[3]) Phil. Transact. 1794, p. 383.

[4]) John, Chem. Schrift. 1816. V, S. 20.

löslich sind. Im Gmelin[1]) findet sich die Vermutung ausgesprochen, daß diese Stocklacksäure vielleicht mit der Apfelsäure identisch sei.

Im Rückstande des Alkoholauszuges soll sich ein harzartiger Körper, der sog. Lackstoff, finden. Derselbe nach John zu 16,7 % im Körnerlack enthalten, wird beschrieben als eine spröde, durchscheinende, braune Masse, die in Alkohol, Äther und Ölen unauflöslich ist, in ersterem aber etwas aufschwillt, erst in höherer Temperatur schmilzt, sich dabei verändert und riechende Produkte entwickelt. Von mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischtem Alkohol, ebenso von Kalilauge soll der Lackstoff beim Erhitzen aufgelöst und durch Wasser wieder unverändert gefällt werden.

Schon W. Büchner[2]) sprach (1847) die Vermutung aus, daß der Lackstoff Funk-Johns ein Gemenge von Wachs und Harz sei.

Den Stocklack habe ich mit Herrn Farner[3]) untersucht.

Wir benutzten zur Untersuchung den Stocklack des Handels. Derselbe war in Alkohol, Methylalkohol und Essigsäure, sowie in Alkalien, Soda- und Boraxlösung (mit tiefvioletter Farbe) zum größten Teile, nur teilweis in Äther, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, fast gar nicht in Petroläther, Benzol und Toluol löslich.

Behufs Entfernung des Wachses, das 6% der Droge ausmacht, wurde der Stocklack mit Petroläther am Rückflußkühler erschöpft. Der Auszug liefert nach Abziehen des Petroläthers einen Rückstand, der in siedendem Alkohol löslich, aus der heißen alkoholischen Lösung durch Wasser in weißen Flocken gefällt werden kann. Das Wachs ist bereits untersucht (s. oben S. 819).

Behufs Entfernung des wasserlöslichen Farbstoffes wurde der vom Wasser befreite Schellack nunmehr mit warmem (nicht heißem) Wasser solange ausgezogen, als das abfließende Wasser noch rot gefärbt ist — es gehen 6.5 % in Lösung —. Die Extraktion nimmt lange Zeit in Anspruch. Aus der eingedampften Farbstofflösung fällt Bleiacetat einen violetten Niederschlag, der, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, einen rotbraunen Farbstoff liefert, der sich in Alkalien mit violetter Farbe löst. Die spektralanalytische Untersuchung ergab, daß dieser Farbstoff der Laccainsäure Schmidts außerordentlich ähnliche Spektralreaktionen zeigt. Ich betrachte ihn als damit identisch. In die wässerige Lösung tritt auch ein Bitterstoff über, der aber in reiner Form nicht zu isolieren war.

[1]) Gmelin, Handb. 5, 337.

[2]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 30. Ann. d. Ch. und Ph. LIX. p. 96.

[3]) Tschirch und Farner: Studien über den Stocklack. Arch. d. Pharm. 1899, S. 35. Details in der Dissertation Farners, Bern 1899.

Der von Wachs und Laccainsäure befreite Stocklack wurde nun behufs Darstellung des Reinharzes mit heißem, starkem Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Das Reinharz fällt in hellrehbraunen Flocken aus. Es ist stickstoff- und schwefelfrei, löst sich leicht in warmem Alkohol, in Methyl- und Amylalkohol, Aceton, Natronlauge, Essigsäure, teilweis in Essigäther, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, nicht in Petroläther. Es beträgt 74.5 % der Droge.

Das Reinharz wurde nunmehr mit der gleichen Menge Alkohol übergossen, auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und noch warm in die zehnfache Menge Äther gegossen. Ein Teil des Harzes fällt hierbei als schwarze Masse aus. Die ätherische Lösung wird dann mit 1 ‰ Sodalösung durchzogen und dadurch in zwei weitere Teile geschieden.

Der in Äther unlösliche, beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Äther ausfallende, 65 % des Reinharzes betragende Harzanteil läßt sich leicht durch wiederholtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther oder salzsäurehaltigem Wasser reinigen und bildet dann ein gelblich-weißes, in Äther nicht, wohl aber in Alkohol lösliches, neutrales Pulver. Da dasselbe den Eindruck eines Harzesters machte, wurde zur Verseifung geschritten. Da Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge nicht zum Ziele führte, wurde die Substanz in 10 % Kalilauge gelöst und Wasserdampf durchgeleitet, die Verseifungslauge jeden Abend heiß mit Schwefelsäure gefällt und heiß filtriert. Aus der erkaltenden Lauge scheiden sich Kristalle einer Säure ab, deren Menge durch Ausschütteln der sauren Lauge mit Äther vermehrt werden kann. Die Verseifung war erst nach mehreren Wochen beendet. Erst nach dieser Zeit trat in den Äther nichts mehr über. Die abgeschiedene Säure wurde nunmehr durch Kochen mit Magnesiumkarbonat in das Magnesiumsalz übergeführt, die Lösung des letzteren heiß filtriert, mit Tierkohle entfärbt und nahezu zur Trockne verdampft. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem hellen Kristallbrei, von dem sich die rotbraune Mutterlauge ohne Schwierigkeit absaugen läßt. Das Magnesiumsalz wurde alsdann in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt, die abgeschiedene Säure aus Alkohol oder Wasser mehrmals umkristallisiert. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 101.5° und erstarrt dann zu einer wachsartigen Masse, kristallisiert aus wasserhaltigem Alkohol in rhombischen Blättchen, aus Wasser und Chloroform in Nadeln. 100 g Substanz lieferten ca. 15 g reine Säure. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{13}H_{26}O_4$
C = 63.49	63.41 %
H = 10.52	10.57 %

Die Molekulargewichtsbestimmung mit Phenol ergab die Zahlen 202 und 217. Die einfache Formel $C_{13}H_{26}O_4$ verlangt 246.

Diese Säure ist, wie schon die Analyse und der Schmelzpunkt zeigt, nicht identisch mit der bei der Oxydation des Schellackes erhaltenen Azelainsäure. Die letztere schmilzt bei 106°, besitzt die Formel $C_9H_{16}O_4$ und enthält:

C = 57.44 %
H = 8.51 %

Die neue Säure wurde Aleuritinsäure genannt.

Sie löst sich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Aceton, Ammoniak, beim Erwärmen in Essigäther, Benzol, Toluol, Chlorofom, Kalilauge, nicht in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

Die Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{25}KO_4$
für die Salzbildung	13.83	14.28	15.85 % K.
für den Kaligehalt	12.19	12.53	13.73 % K.

Das Magnesium-, Blei- und Baryumsalz wurden in der Weise dargestellt, daß die Aleuritinsäure mit einem Überschusse der Karbonate genannter Metalle unter Zusatz einer genügenden Menge Wasser gekocht wurde, das Filtrat zur Trockne gedampft, in verdünntem Alkohol gelöst und zur Kristallisation gestellt wurde.

Das Magnesiumsalz kristallisiert in blumenkohlartigen Konglomeraten und ist in Wasser und Alkohol nicht löslich. Es lieferte analysiert:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $(C_{13}H_{25}O_4)_2Mg \cdot C_{13}H_{26}O_4$
Mg = 3.57	3.158 %

Das Bleisalz kristallisiert in Nadelbüscheln und ist in Wasser schwer, leicht in wasserhaltigem Alkohol löslich. Es lieferte:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $(C_{13}H_{25}O_4)_2Pb \cdot C_{13}H_{26}O_4$
Pb = 21.32	21.87 %

Das Baryumsalz in Wasser ziemlich leicht, schwerer in verdünntem Alkohol löslich. Es bildet ein feines Kristallpulver und lieferte:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $(C_{13}H_{25}O_4)_2Ba \cdot C_{13}H_{26}O_4$
Ba = 16.2	15.70 %

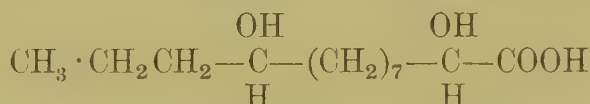
Den Salzen dürfte also die Formel:



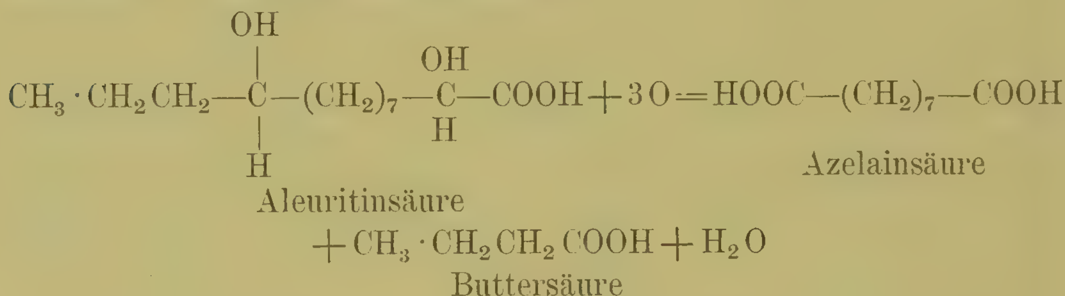
und der Aleuritinsäure die Formel $C_{12}H_{25}O_2COOH$ zukommen. Titration und Salze weisen darauf hin, daß die Säure einbasisch ist.

Leider reichte die vorhandene Säure nicht aus, um die Frage zu lösen, ob sie Hydroxylgruppen enthält.

Nach Schmelzpunkt (101.5 $^0/_0$) und Verhalten reiht sich die Aleuritinsäure in die Reihe der Fettsäuren ein und zwar zwischen die Dioxyundekylsäure: $C_{11}H_{22}O_4$ (Schmelzpunkt 85—86°) und die Dioxypalmitinsäure: $C_{16}H_{32}O_4$ (Schmelzpunkt 115°). Falls man in ihr zwei Hydroxylgruppen annimmt, kann sie als Dioxytridekylsäure:



betrachtet werden. Diese Vorstellung würde auch die Bildung der Azelainsäure bei der Oxydation erklären.



Aleuritinsäure würde dabei also unter Sauerstoffaufnahme und Wasserabspaltung in Azelainsäure und Buttersäure zerfallen. In der Tat beobachteten Benedikt und Ehrlich bei der Oxydation des Schellackes das Auftreten von Buttersäure.

Ich beabsichtige die Frage weiter zu studieren, sobald ich größere Mengen reiner Aleuritinsäure habe.

Bei der Verseifung des in Äther unlöslichen Harzes war also als einer der Komponenten die Aleuritinsäure erhalten worden. Der zweite war leider nicht in reiner Form darzustellen. Auch am Ende der Verseifung fiel derselbe nämlich bei der Fällung der Verseifungslauge mit Schwefelsäure schmierig aus, ganz entgegengesetzt den Erfahrungen, die wir bei der Verseifung aromatischer Harzester gemacht hatten, wo, je weiter die Verseifung vorschreitet, die Fällung um so pulveriger wird. Nur in einem Punkte verhielt sich die Substanz ähnlich wie die Resinotannole, nämlich in Bezug auf ihre Reaktionen. Sie gab in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali einen braunen

Niederschlag, mit Eisenchlorid eine braunschwarze Fällung, mit Bleiacetat einen hellbraunen, mit Kalibichromat einen rotbraunen Niederschlag.

Auf keine Weise -- Fällen, Destillieren mit Wasserdampf, Ausschütteln mit Äther, Behandeln mit Lösungsmitteln, Verseifen im Autoklaven, Trocknen über Schwefelsäure oder in der Wärme — war der Körper rein oder wenigstens fest zu erhalten. Ich muß daher die Frage noch offen lassen, ob wirklich die Verseifung eines Tannolesters vor sich gegangen war, ob das in Äther unlösliche Harz der Stocklack der Tannolester der Aleuritinsäure, ob die letztere wirklich im Stocklack vorgebildet ist.

Das in Äther unlösliche Harz ist übrigens ein leicht veränderlicher Körper. Schon bloßes Stehen mit Äther verändert seine Löslichkeit in Alkohol und bildet ihn teilweise in den sogen. „Lackstoff" Funks und Johns um, der also nicht im Stocklack vorgebildet ist. Kochen mit verdünnten Alkalien führt den genannten Harzanteil in einen, dem sogen. „flüssigen Schellack" Benedikts und Ehrlichs ähnlichen Körper über. Bei dieser letzteren Prozedur scheinen Fettsäuren abgespalten zu werden. Auch Ulzer und Defris fanden bis 70 % freie Fettsäuren bei Behandlung nach dem Gladding-Twischellschen Verfahren und wir stießen bei der Reinigung der Rohaleuritinsäure auch stets auf Fettsäuren. Aus alledem dürfte denn doch wohl zu schließen sein, daß die im Stocklack vorkommende Verbindung nicht nur ein Aleuritinsäuretannolester, sondern eine kompliziertere Verbindung ist, an deren Aufbau außer Aleuritinsäure auch andere Fettsäuren noch teilnehmen.

Der in Äther lösliche Anteil des Reinharzes (er beträgt 35 % des Reinharzes) wurde in Äther gelöst und mit 1 ‰ Sodalösung ausgeschüttelt. Die vom Äther befreiten Sodaauszüge wurden mit Bleiacetat (1:4) gefällt, der Niederschlag getrocknet und in Alkohol suspendiert mit Schwefelsäure zerlegt, die braune Lösung mit Tierkohle digeriert und wieder mit alkoholischem Bleiacetat gefällt. Der Farbstoff fällt als Bleilack aus und im Alkohol bleibt eine Bleiverbindung gelöst, die, mit Wasser ausgefällt, eine pflasterähnliche Masse bildet. Sie gleicht dem Bleipflaster und in der Tat läßt sie sich durch Schwefelsäure in Bleisulfat und eine klebrige, nicht fest zu erhaltende gelblichweiße Masse zerlegen, die den Charakter eines Gemisches von höheren Fettsäuren und nicht von Harzsäuren besaß. Wir sind daher wohl berechtigt anzunehmen, daß der aus dem Äther in die Soda übertretende Anteil hauptsächlich aus freien höheren Fettsäuren besteht. Wir haben ihn, da bereits von anderer Seite

das Vorkommen von großen Mengen von Fettsäuren im Stocklack festgestellt worden war, zunächst nicht weiter studiert, wollen aber die Frage im Auge behalten.

An die Soda tritt auch der Riechstoff des Schellackes über. Man kann denselben aber auch durch Destillation des Stocklackes mit Dampf erhalten. Schüttelt man alsdann das Destillat mit Äther aus, so erhält man eine wachsähnliche, äußerst intensiv nach erwärmtem Schellack riechende Substanz, die durch Umkristallisieren aus Alkohol nadelförmige Kristalle liefert.

Der Bleiniederschlag enthält nun aber, wie bereits erwähnt, einen Farbstoff.

Der violette Bleiniederschlag wurde in Alkohol suspendiert, mit Schwefelsäure zerlegt und die stark saure Lösung in Wasser gegossen. Der Farbstoff schied sich nach einiger Zeit in braunen Flocken aus. Zur Reinigung wurde derselbe wiederholt in Alkohol gelöst, in Wasser gegossen, die gelbe milchige Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Die meisten Verunreinigungen konnten so abgetrennt werden. Schließlich wurde der Ätherrückstand in wenig Alkohol gelöst, bis zur eintretenden Opaleszenz mit Wasser versetzt und zur Kristallisation hingestellt. Da es nicht gelang Kristalle zu erhalten, wurde der Körper wieder in Alkohol gelöst und mit viel Benzol vermischt, wodurch die noch vorhandenen Verunreinigungen zum größten Teile ausfielen. Nach dem Absetzen wurde filtriert und die Benzollösung mit 1 ‰ Sodalösung durchzogen. Die violette Lösung, mit Salzsäure sorgfältig angesäuert, ergab schön rotgelbe Flocken. Durch nochmaliges Lösen in Alkohol und schwaches Digerieren mit Tierkohle resultierte schließlich ein reiner Körper als ein goldgelbes Pulver. Aus wasserhaltigem Alkohol konnten leicht prächtige Kristalle erhalten werden.

Wir nannten den neuen Körper Erythrolaccin. Dieser Farbstoff, der die schön gelbe Farbe des Schellacks bedingt, mag zu etwa 1 % im Reinharz enthalten sein; die Ausbeute ist jedoch, da eine quantitative Trennung nicht möglich ist und durch die langwierige Darstellung ziemlich viel verloren geht, bedeutend geringer.

Das Erythrolaccin kristallisiert aus Alkohol und Wasser in goldgelben, wohl ausgebildeten rhombischen Blättchen und sublimiert unter teilweiser Verkohlung in prächtig roten, oft eigentümlich gedrehten, baumförmig verwachsenen Nadeln. Es löst sich schon in der Kälte in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chlorofom, Essigsäure mit goldgelber Farbe, in Alkalien mit prächtig violetter Farbe. Bei 100° nimmt der Farbstoff unter Verlust seines Kristallwassers

eine rote Farbe an, die bei Erhöhung der Temperatur allmählich in Violett übergeht. Bei 250° wird der Körper braun, bei 270° schwarz; eine eigentliche Schmelzung findet nicht statt.

Da das Erythrolaccin in seinen Eigenschaften eine auffallende Übereinstimmung mit den Körpern der Alizaringruppe zeigt, so unternahmen wir, bevor zur Verbrennung geschritten wurde, eine spektroskopische Untersuchung, um dadurch eine eventuelle Identität des Erythrolaccins mit einem der bekannten Alizarinfarbstoffe festzustellen.

Das Erythrolaccin löst sich in Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Die Lösung zeigt 3 Bänder: Band I liegt im Rot zwischen $\lambda = 0.640$ und $0.680\ \mu$; Band II ist schmal und liegt etwa von $\lambda = 0.540 - 0.560\ \mu$, undeutlich begrenzt und matt; Band III ist breit und dunkel und liegt zwischen $\lambda = 0.500$ und $0.525\ \mu$. Blau wird durchgelassen. Bei Erhöhung der Schichtendicke wird Band I etwas dunkler, aber wenig breiter; dagegen tritt um $\lambda = 0.600\ \mu$ ein bandartiger Schatten auf, der mit Band I bald zusammenfließt und dann wie ein Randschatten von Band I aussieht. Band II verändert sich nicht oder wird nur wenig dunkler. Band III wird etwas breiter und erhält einen breiten Randschatten gegen Blau (vielleicht ein 2. Band?). Bei dickeren Schichten, die im durchfallenden Lichte tief rotviolett erscheinen, wird Blau, etwas Grün und Rot durchgelassen. Von den 3 Bändern sind I und III erheblich dunkler geworden. Beide sind über Band II hin durch einen Schatten miteinander verbunden, sodaß eine breite Absorption zwischen $\lambda = 0.460$ und $0.680\ \mu$ liegt. Dicke Schichten lassen nur Rot und etwas, aber abgeschwächt, das Blau hindurch.

Dieses Spektrum ist gänzlich verschieden von den Spektren der Oxyanthrachinone, wie sie von Liebermann und von Kostanecki[1]) und von Krüss[2]) beschrieben werden, und von zahlreichen anderen Anthrachinonderivaten, die wir untersuchten.

Die Elementaranalyse der sublimierten, über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$	Berechnet für $C_{14}H_8O_5$
C = 66.120	66.667	65.625 %
H = 3.505	3.703	3.125 %

Eine Wasserbestimmung des aus verdünntem Alkohol kristallisierten Körpers ergab:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1886, p. 2330.
[2]) Vogel, Prakt. Spektralanalyse, II. Aufl., I. p. 400.

Gefunden	Berechnet für	
	$C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$	$C_{14}H_8O_5 + H_2O$
6.33	6.25	6.57 %

Lassen wir $C_{14}H_8O_5$ (Purpurin) infolge der durch die Spektralanalyse erhaltenen Resultate fallen, so könnte dem Erythrolaccin die Formel $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ zukommen, was einem Oxymethylanthrachinon entsprechen würde. Nach meinen Untersuchungen[1]) sind die in den Pflanzen vorkommenden Glieder dieser Körpergruppe kenntlich an der Bornträgerschen Reaktion. Das Erythrolaccin gibt diese Reaktion nicht; es geht aus Äther nicht mit kirschroter, sondern mit violettroter Farbe in Ammoniak über. Sonderbarerweise stimmt jedoch das Spektrum des Erythrolaccins in Ammoniak fast ganz genau mit demjenigen genannter Reaktion, wie ich es beschrieb, überein. Ersteres ist gegenüber dem letzteren nur um einige wenige Teilstriche gegen Violett hin verschoben. Aber auch die synthetischen Oxymethylanthrachinone geben, wie ich fand, die Bornträgersche Reaktion nicht. Die Methylanthragallole gehen aus Äther mit blauer Farbe in Ammoniak über, Methyloxyanthrachinon und Methylchinalizarin gehen nicht oder nur in Spuren in Ammoniak. Alle geben ein ganz anderes Spektrum.

Was das Erythrolaccin vor allem auszeichnet, ist die blaue Farbe seiner Schwefelsäurelösung.[2]) Es ist daher mit keinem der seither untersuchten und bis jetzt bekannten Oxymethylanthrachinone identisch, daß es zu dieser Gruppe gehört, zeigen seine Eigenschaften sowie das Spektrum der ammoniakalischen Lösung.

Obige Zahlen stimmen auf ein Trioxymethylanthrachinon. Dieselben müssen jedoch als vorläufige betrachtet werden; denn weitere Verbrennungen des schwer darstellbaren kostbaren Körpers ergaben ein davon etwas abweichendes Resultat. Im Mittel würden dieselben eher auf ein Tetraoxymethylanthrachinon deuten, womit auch die nahen Beziehungen des Erythrolaccins zum Chinalizarin übereinstimmten.

Im Äther blieb nach dem Ausschütteln mit Sodalösung noch ein weißer Körper zurück, der ca. 1½ % des Rohproduktes ausmacht. Derselbe löst sich in Alkohol mit schön gelber Farbe, fast farblos in Essigäther, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigsäure. In Natronlauge ist er nur sehr schwer löslich. Gemäß letzterer Eigenschaft könnte dieser Bestandteil des Stocklackes zu den Resenen (im weiteren Sinne) gezählt werden.

[1]) Ber. d. d. pharm. Ges. 1898, p. 174.

[2]) In Schwefelsäure lösen sich mit blauer Farbe: Chinalizarin, Carotin, Crocin, Bixin, der Farbstoff des Eidotters und des Fruchtfleiches von Elaëis.

Im Rückstand des Alkoholauszuges der Droge finden sich nur noch Aschenbestandteile, Holzstücke, Insektenhäute, Farbstoffreste usw. Ein harzartiger, durch sauren Alkohol oder Kalilauge dem Rückstande entziehbarer, dem „Lackstoff" ähnlicher Körper ist nicht vorhanden. Der Lackstoff war entweder ein Gemenge von Wachs und Harz oder ein durch die Reagentien veränderter Teil des Harzes.

Die Sarkosinsäure ($C_3H_7NO_2$), die Hertz aus Sonoragummi, das dem ostindischen Stocklack ähnlich ist, erhielt, konnten wir aus unserem Stocklack ebensowenig isolieren, wie die Stocklacksäure, die Pearson und John aus dem wasserlöslichen Anteile des Stocklackes erhielten. Gmelin vermutet, daß die Stocklacksäure mit Apfelsäure identisch ist.

Zur Vervollständigung haben wir auch den gebleichten Lack in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen. Das Ergebnis kann kurz in folgende Sätze zusammengefaßt werden:

1. Der vorliegende gebleichte Lack war in Alkohol nicht vollständig löslich; es blieb ein dem „Lackstoff" ähnlicher Körper zurück.

Diese unvollständige Löslichkeit deutet darauf hin, daß das Material nicht richtig gebleicht und aufbewahrt wurde. Wir finden in der Literatur[1]) angegeben, daß jeder gebleichte Schellack, der trocken aufbewahrt wird, in eine unlösliche Modifikation übergeht, was durch Aufbewahren in Wasser vermieden werden kann.

2. Der gebleichte Lack war wachsfrei; in Äther war nur ein geringer Prozentsatz löslich.

Die Ätherextraktionszahl hat, entgegen der allgemeinen Meinung, für die Prüfung des gebleichten Lackes nur wenig Bedeutung;[2]) der Wachsgehalt, sowie die Lösungsverhältnisse sind je nach der Darstellung verschieden.

3. Sowohl das Gesamtmaterial als auch die einzelnen Bestandteile des gebleichten Lackes wurden stark chlorhaltig gefunden.

4. Der in Äther unlösliche, aber in Alkohol lösliche Teil stellt, in Wasser gegossen und getrocknet, ein schön weißes Pulver dar. Durch Verseifung konnte auch hier leicht Aleuritinsäure gewonnen werden, welche mit der aus dem Stocklack erhaltenen genau übereinstimmte.

---

[1]) Pharm. Ztg. 1890, p. 464.

[2]) M. Klar, Pharm. Ztg. 1897, p. 165.

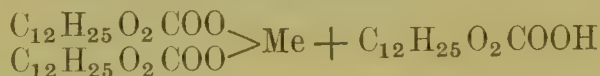
5. Die Bleichung des Schellacks wird durch die Zerstörung des Erythrolaccins resp. durch die Veränderung desselben herbeigeführt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei weiterem Studium dieses Körpers eine neue und bessere Methode der Bleichung gefunden wird, was für die Praxis entschieden von Nutzen wäre. Denn daß das Chlorverfahren die Bestandteile des Schellacks bedeutend verändert, kann nicht bezweifelt werden.

Der Stocklack besteht also aus Wachs, Farbstoff und Harz und hat folgende prozentische Zusammensetzung:

Wachs	6.0	(nach Benedikt u. Gascard: Myricyl- und Cerylalkohol, frei und gebunden an Melissyl-, Cerotin-, Öl-, Palmitinsäure.)
Farbstoff	6.5	(identisch mit R. E. Schmidts Laccainsäure.)
Reinharz	74.5	{ätherunlöslich 65 %. ätherlöslich 35 %.
Rückstand	9.5	(Sand, Holzstücke, Insektenhäute usw.)
Wasserverlust usw.	3.5	
	100.0.	

Der ätherunlösliche Anteil des Reinharzes besteht aus dem Resinotannolester der Aleuritinsäure (letztere sehr wahrscheinlich, wenn eine dreiwertige Säure, zugleich an Fettsäuren gebunden).

Die Aleuritinsäure ist eine einbasische Säure von der Formel $C_{12}H_{25}O_2COOH$. Es wurden von ihr dargestellt das Magnesium-, Baryum- und Bleisalz, die dem Formeltyp:



$$\begin{matrix} C_{12}H_{25}O_2COO \\ C_{12}H_{25}O_2COO \end{matrix}\!>\!Me + C_{12}H_{25}O_2COOH$$

entsprechen.

Der ätherlösliche Anteil des Reinharzes enthält folgende Körper:

1. Freie Säuren. Dieselben müssen als Fettsäuren angesehen werden und bilden die Hauptmasse des 35% betragenden Anteils.

2. Ein wachsartiger mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper von intensivem Schellackgeruch und saurer Natur, in minimer Menge.

3. Ein resenartiger Körper ($1^1/_2$% des Rohproduktes).

4. Das Erythrolaccin (ca. 1% des Reinharzes).

Dasselbe gehört wohl zu den Anthrachinonderivaten und zeigt nahe Beziehungen zum Chinalizarin.

Neben dem wasserlöslichen Farbstoff findet sich noch ein kristallisierender Bitterstoff. Ein der Stocklacksäure ähnlicher Körper konnte nicht gefunden werden.

Im Rückstand ist kein harzartiger Körper mehr enthalten. Ein „Lackstoff" existiert im Stocklack nicht.

2. Gummilack von Madagaskar.

Der Gummilack von Madagaskar, unter dem Namen Litin-bistic bekannt.[1]) Er wird nach Radais auf einer Lauracee-Perseacee durch Gascardia madagascariensis Targ. Tozz.[2]) erzeugt und bildet an der Pflanze eigroße Massen.[3]) Er ist graugelb, besteht vorwiegend aus Wachs, nur 57 % lösen sich in kaltem Alkohol. In dem Harze sollen neben Ameisensäure stickstoffhaltige Säuren enthalten sein, die bei der Oxydation mit Permanganat Buttersäure und Oxalsäure liefern.[4])

3. Thapsiaharz.

Das Harz der Wurzel von Thapsia garganica L., einer nordafrikanischen Umbellifere, weicht ganz von den Gummiharzen der persischen Umbelliferen ab. Es löst sich zum größten Teile in Alkohol. Es findet sich in zu konzentrischen Kreisen angeordneten schizogenen Sekretbehältern der Wurzelrinde.[5])

Die Konstanten, von K. Dieterich[6]) bestimmt, sind:

Wassergehalt 7.43—10.33 %.
Asche 0.16—0.415 %.
In Petroläther löslich 19.28—25.67 %
(V.Z. h. auf 1 g ber. = 251.94—360.18).

---

[1]) Flacourt, Hist. de la gr. isle de Madagascar 1661.

[2]) Tragioni Tozzetti, Sopra una lacca del Madagascar. Bull. Soc. entom. ital. Firenze 1894. S. 425.

[3]) Gascard, contrib. à l'étude des gommes laques des Indes et de Madagascar, Paris 1893.

[4]) Ich zitiere nach Wiesner, Rohstoffe.

[5]) Hartwich, Neue Arzneidrogen. S. 389.

[6]) Pharm. Centralh. 1899, S. 261.

In Alkohol löslich 83.46—89.32 %
(V.Z. h. auf 1 g ber. = 367.86—405.55).
In Alkohol unlöslich 0—2.4 %
(Gesamt-V.Z. h. = 336.33—384.47).

Nach Canzoneri löst es sich fast vollkommen in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2 und Essigsäure. Das Harz erzeugt auf der Haut ein Ekzem und besitzt einen scharfen Cantharidengeruch.

Canzoneri[1]) fand darin eine Octyl- oder Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$, eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ und einen stickstoffreien, neutralen, blasenziehenden Körper. Der letztere war sehr schwierig von dem begleitenden Harze zu trennen, kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, bei 87° schmelzenden Nadeln und löst sich auch in CS_2 und Äther. Die Lösungen wirken blasenziehend. Die neue Säure nannte er Thapsiasäure. Sie bildet bei 123—124° schmelzende Tafeln, die sich leicht in Alkohol, schwieriger in Äther, fast gar nicht in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen. Sie entspricht der Formel $C_{16}H_{30}O_4$ und bildet ein kristallisierendes Kalisalz. Möglicherweise ist sie eine aus der Caprylsäure durch Oxydation sich bildende Dioctylsäure. Die Octylsäure stimmt in ihren Eigenschaften sowie im Schmelz- und Siedepunkt mit der durch Oxydation des Octylalkohols aus Heracleum Sphondylium erhaltenen Octylsäure fast genau überein.

Bei einer späteren Untersuchung[2]) fand Canzoneri nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge: Cholesterin, Isocholesterin, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Angelicasäure, Euphorbon ($C_{15}H_{24}O_{22}$), ein bei 180° siedendes Terpen, ein bei 270° siedendes Camphen, ein grünliches aromatisches Öl, ein schwefelhaltiges Harz, Wachs, Gummi, Fett. In dem übrigen Harz fand sich eine zur Oxalsäurereihe gehörige Säure der Formel $C_{16}H_{30}O_4$ (Thapsiasäure s. oben) und eine feste, bei 87° schmelzende Substanz, das aktive Prinzip. Verf. betrachtet das untersuchte Harz als ein unreines Harz von Thapsia garganica. Eine künstliche Beimengung von Euphorbium erscheint mir aber unwahrscheinlich, wahrscheinlicher aber auch nicht verbürgt eine solche des Harzes von Thapsia villosa.[3])

Bemerkenswert erscheint, daß die im deutschen Handel befindlichen Thapsiaharze nicht die Wirkung der französischen Produkte besitzen und offenbar sehr unrein sind.

---

[1]) Gazzetta chim. XIII, p. 514, Pharm. Zeit. 1884, S. 375.

[2]) Il Piria Ann. I, Fasc. I u. II, Apoth. Zeit. 1896, S. 994.

[3]) Diese Pflanze, in Südfrankreich heimisch, hat einen Milchsaft, der lange nicht so scharf ist wie der von Th. garganica (Heckel u. Schagdenhauffen, Journ. ph. chim. 1887, p. 353).

Renard und Eymard[1]) bezeichnen die Wurzelrinde als den Teil der Pflanze (sowohl bei Thapsia garganica wie bei Th. villosa), der am meisten von der hautreizenden Substanz enthält.

F. Chromoresine oder Farbharze.

Unter diesem Namen sollen alle die Harze begriffen werden, deren Harzkörper (Reinharz) gefärbt ist.

1. Gummigutt.

Das Gummigutti, Cambogia oder Gamboge stammt von den Guttiferen Garcinia Morella und G. Morella β pedicellata (= G. Hanburyi Hooker) und wird besonders in Hinterindien (Siam, Cambogia, Singapore) gewonnen. Auch andere Garciniaarten (z. B. G. cochinchinensis, G. pictoria u. a.) liefern gummiguttartige Produkte.

Das Sekret findet sich in zahlreichen langen und großen schizogenen Sekretbehältern, die besonders reichlich in der sekundären Rinde sich finden[2]) und einen unregelmäßigen, ziemlich mächtigen weichen resinogenen Gummischleimbelag zeigen. Ihm entstammt das Gummi des Sekretes. Die Kristalle, die sich zuweilen im Gummigutt finden, entstammen dem angeschnittenen Rindengewebe (Emma Ott).[3]) Schon in der Pflanze ist das Harz in sehr feinen Körnchen in der schleimreichen, stark quellenden resinogenen Schicht verteilt. Die Anschauung Wieners, „daß sich der Gummigutt erst beim Anschnitt der Gewebe in der Weise bildet, daß gelöstes Harz mit wässrigen, gummihaltigen Zellsäften (des übrigen Rindengewebes) sich mischten und hierbei erst das Harz zur Ausscheidung gelangte," halte ich namentlich deshalb für nicht zutreffend, weil hier außerhalb der Sekretbehälter gummihaltige Säfte nicht vorkommen. Der austretende Milchsaft nimmt nur bisweilen Kristalle und Stärkekörner aus dem Gewebe, durch welches er hindurchtritt, mit.

[1]) Rec. d. mém. d. méd. mil. Dec. 1880, p. 599, Pharm. Zeit. 1881, S. 225.

[2]) Tschirch, Angew. Pflanzenanatomie, S. 506. Abbild. in Bécheraz, Verh. d. bern. naturf. Ges. 1893, Taf. IV, Fig. 58 u. 59.

[3]) Wiesner, Rohstoffe, S. 186.



Figur 51.
Die in Cambogia übliche Methode der Verwundung der Stämme von Garcinia Morella behufs Gewinnung des Gummigutt.
Nach einem im Kew-Museum befindlichen Stamme photographiert.

Die Gewinnung des Gummiguttis[1]) erfolgt in den Dschungeln der Uferlandschaften von Cambodja und Süd-Siam sowie auch den gegenüberliegenden Inseln Koh-Rong, Koh-Kong und Koh-Tschung in folgender Weise.

Die Bäume werden vom 10. Jahre an ertragfähig. In der Regenzeit (Juni bis Oktober) werden spiralige Einschnitte rund um den Stamm von 10 Fuß Höhe bis zum Boden gemacht (Fig. 51). Der Saft wird unten in Bambusröhren aufgefangen. Später wird der Saft in engere Röhren abgegossen, in welchem er etwa in der Zeit von einem Monat erhärtet. Die Bambusröhre wird dann durch Erhitzen zum Springen gebracht und das Gummigutti hat nun die Form, in der es in den Handel kommt und wird Pipe gamboge genannt. Von einem Baum kann zweimal im Jahre Gutti gesammelt werden. Daneben findet sich auch Schollengutti (Cake-Gamboge) im Handel.

Die Gewinnung des ceylanischen Gummigutts erfolgt auch von Garcinia Morella, aber in sehr primitiver Weise. Man löst breite Rindenstreifen vom Baume und läßt den austretenden Gummiharzsaft an der Sonne erstarren.

Die Oberfläche der Röhren des gewöhnlichen Gummigutti zeigt meist die Abdrücke der Innenseite der Bambusröhren, seltener (Wiesner) netzartige Oberflächenskulptur.

In Öl betrachtet, zeigt es eine homogene Grundmasse von Gummi und in dieser zahlreiche kleine Harzkörnchen.

[1]) Just, Botan. Jahresbericht 1895, XXIII, 2, p. 385; Bunsen, The trade of Siam. For. off. Rep. 1895. Vgl. auch Jamie, sur la récolte de la gomme-goutte. Journ. pharm. chim. 1875, S. 418.

Mit Wasser angerieben liefert es eine gelbe Emulsion in der man die Harzkörnchen und bisweilen (aus der Rinde der Pflanze stammende [Ott]) Calciumoxalatkristalle, seltener Bastzellfragmente, verschleimende Parenchymzellen oder Stärkekörnchen findet.

Die Ansichten, die man über die chemische Beschaffenheit des Gummigutts hatte, haben im Laufe der Zeit eine große Änderung erfahren.

Neumann[1]) hielt das Gummigutt für ein Kompositum von Scammoneo et Succo Chelidonii; andere glaubten, es sei eine Lachryma arboris Ricini, der mit Croco Indico tingiert würde; oder es käme von Floribus Ricini indici mit Curcuma gefärbt, oder von Rhamno solutivo, Succo corticis Frangulae cujusdam.

Der gelehrte und erfahrene Herrmannus sagt, es „sey eine Substantia gummosa et resinosa indurata flavescens ex arbore pomifera chinensi". Jedenfalls hielt er es für ein Gemisch verschiedener künstlich zusammengefügter Körper, die mit einem gelben Farbstoff gefärbt waren.

Die Natur der Droge, als ein Gummiharz, hatte Neumann bereits 1751 erkannt, er nennt es einen Succus Gummi resinosus oder ein Mixtum gummeo-resinosum. Bei seiner Analyse kommt er zu dem Ergebnis, es bestehe 1. ex partibus resinosis, 2. ex partibus gummosis, 3. nebst einigen gar wenigen indiffosublen Teilen, die sich hin und wieder beim Filtrieren ans Papier anhangen und verschmieren.

Man beschäftigte sich schon damals eifrig damit, der Droge ihre scharf drastische Wirkung zu nehmen.

Neben vielen anderen Verbesserungen, die man vornahm, um die Wirkung zu mildern, beschreibt Neumann folgendes Verfahren, das Boulduc an die Pariser Académie des Sciences mitgeteilt hat. „Man soll Gummigutt pulverisieren, solches in fein Leinwand einwickeln und wie ein Knöpsel einbinden, hernach in warm gar gebacken Brod, so wie es aus dem Backofen kommt, aufschneiden, den Knöpsel hinein thun, den Deckel vom Brode wieder darauf passen, selbigen mit Strickchen um und um fest anbinden, und hernach wiederum an einem solchen warmen Ort hinsetzen, allwo das Brod nicht kalten werden kann und es also 24 Stunden lang stehen lassen, alsdann heraus nehmen, es erkalten lassen, wenn das Brod ganz erkaltet, aufbinden und das Gummi von neuem pulverisieren usw. Diese Procedur ist vier bis fünfmal zu wiederholen, so würde auf diese Weise alles drastische von der Gummigutte weg, solches auch sonsten ein ziemlich sicheres Purgans sein. Daß es wirklich so sey, und grösstenteils ins Brod gezogen, will Monsieur Boulduc damit beweisen, weil die erste Brodkrume, oder die Krume, darinnen die allererste Digestion des Pulvers geschehen, nicht nur stark purgierend, sondern auch emetisch wäre."

Boulduc[2]) schreibt 1783 über die Natur des Gummigutts, es sei einer der harzigsten Säfte, denn er läßt sich anzünden, zerfließt in der Wärme und löst sich in Weingeist auf, mit Wasser gebe es jedoch nur eine mechanische Verbindung. Aus der Retorte destilliert, teils für sich, teils mit gelöschtem Kalk, erhielt er auf die erste Art einen sauren Geist, dann einen urinösen Geist, viel stinkendes Öl und bloß 36 Gran feuerfestes Salz aus der schwarzen zurückgebliebenen Materie. In der Vorlage ließ sich kein flüchtiges Salz nachweisen. Auch bei der Kalkdestillation erhielt er kein flüchtiges Salz, keine Flores, wie er es bei der Destillation von Benzoë erhalten hatte.

[1]) C. Neumann, Chym. med. 1751.

[2]) Crells chem. Archiv, 1783, Band II, p. 260.

53*

1809[1]) untersuchte Braconnot das Gummigutti. Eine trockne Destillation gab 1. ein braunes Wasser, das empyreumatische essigte Säure enthielt, 2. eine geringe Quantität eines leichten Öles, 3. ein schweres dickes, braunes Öl in beträchtlicher Menge. In der Retorte blieb eine schwer einzuäschernde Kohle zurück, worin K_2SO_4, $CaHPO_4$ und $CaCO_3$ nachweisbar war. In der sauren Flüssigkeit war kein Ammoniak nachweisbar. Mit Alkohol trennte Braconnot das Gummi von dem Harz, und zwar erhielt er bei der Behandlung von 20.0 Gummigutti 16.0 Harz und 4.0 Gummi. Vom letzteren sagt er, es verhalte sich wie Pflaumengummi. Er stellte ferner das Verhalten von Kali zu dem Harz fest. Fast zur Trockne eingedampft kristallisiere diese Verbindung, d. h. die Lösung des Harzes in Kali. Er prüft das Verhalten der Kalilösung gegen Kalkwasser, erdigte Salze und einen großen Teil der Metalle und findet, daß diese alle orangefarbene oder gelbe Niederschläge geben. Ferrosulfat wird dunkelbraun, Kupfernitrat grün niedergeschlagen.

Mit Salpetersäure behandelt erhält er einen Stoff von gelblicher Farbe und bitterem Geschmack, der schwer in siedendem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten wieder abscheidet. Er erhielt diesen Körper, indem er die Lösung zur Saftkonsistenz eindampfte. Nach dem Erkalten bildet sich eine Masse von lamellenartigen Kristallen, die von einem zähen Stoffe eingehüllt sind. Als das Ganze mit Wasser behandelt wurde, blieb ein unaufgelöster Stoff zurück, der obige Eigenschaften besaß. Diese Substanz hielt Braconnot für eine besondere Art auflösliches, künstliches Bitterharz mit einem gelblichen in Wasser unauflöslichen harzigen Stoff.

Gepulvertes Gummigutti rührte er in Wasser an und leitete in dies Gemisch Chlorgas. Die schöne gelbe Farbe verschwand. Er engte ein und filtrierte die milchartige Flüssigkeit. Auf dem Filter blieb ein Körper zurück, der nach dem Auswaschen bis zur Neutralität folgende Eigenschaften hatte. Er war pulverförmig, bleich-gelb gefärbt, geschmacklos, in siedendem Wasser unlöslich. Auf glühende Kohlen geworfen, dunstet er durchdringende Dämpfe nach Salzsäure aus. Mit Kali verbunden, hat er angenehm seifenartigen Geruch, Silbernitrat gibt einen Niederschlag, der in Salpetersäure unlöslich ist.

Braconnot kommt dann zu dem Schluß, daß wir es hier mit einem wirklichen Gummiharz zu tun hätten, da wir im Gummigutt ein wohl charakterisiertes Harz und einen Gummi finden.

Pfaff[2]) weist in seinem System der Materia medica auf die eben beschriebenen Untersuchungen Braconnots hin. Das Verhalten des Harzes, in Alkohol gelöst, mit Wasser eine gelbliche milchartige Flüssigkeit zu geben, weicht von den anderen Harzen völlig ab. Pfaff wiederholte den Versuch Braconnots, das Harz mit Salpetersäure zu behandeln. Er wies in dem Wasser mit dem er den Rückstand behandelte Kleesäure, Apfelsäure und bitteren Extraktivstoff nach. Die gelbe Gummiguttimilch wird durch Ferrosulfat heller und durchsichtiger. Galläpfelaufguß schlägt nicht nieder, Brechweinstein auch nicht.

Pfaff faßt das Ergebnis seiner Untersuchungen, die sich eng an die Braconnots anschließen, dahin zusammen: „Das Gummigutti ist eine in jeder Hinsicht eigentümliche und von den übrigen Gummiharzen sehr verschiedene Substanz, ohngeachtet sie diesen sich von der anderen Seite wieder am meisten nähert. Offenbar enthält sie neben Gummi und Harz eigentlichen Seifenstoff, d. h. einen in

[1]) Trommsdorffs Journal der Pharm. 1809, p. 164.

[2]) Syst. d. Mater. medica nach chem. Prinzipien. C. H. Pfaff. 1814, p. 319.

Wasser und Alkohol gleichmäßig auflöslichen Stoff. Es hat etwa folgende Zusammensetzung: Seifenstoff 67.5, Harz 12.5, Gummi 20.0.

Otto Unverdorben[1]) stellte folgende Salze her: Das Guttiharzbleioxyd, Guttiharzkupferoxyd und Guttiharzammonium.

Robert Christison[2]) berichtet, daß 1813 von John in Berlin das Gutti untersucht sei, und daß dieser dieselben Bestandteile wie Braconnot, nur in anderer prozentualer Zusammensetzung gefunden habe. Beide hätten aber nur eine der drei Handelssorten untersucht. Christison untersuchte vier im Handel vorkommende Sorten.

Beim Röhren-Gummigutti, erhielt er:

Harz	74.2	71.6%
Arabin (Gummi)	21.8	24 %
Feuchtigkeit	4.8	4.8%
	100.8	100.4

Der Verfasser kommt zu dem Schluß, daß die Zusammensetzung dieses festen Saftes den Verhältnissen seiner zwei wesentlichsten Bestandteile nach etwas wechseln könne, obgleich er von derselben Pflanze eines Landes und Klimas herrührt.

Bedeutend weiter ging Ph. Büchner[3]) in seiner Arbeit über Gummigutt.

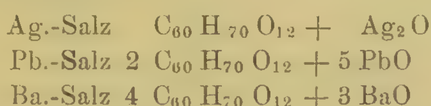
Büchner stellte Salze her, indem von einer neutralen Kaliverbindung ausging. Diese stellte er her, indem er mit konzentriertem Kalium die Kaliverbindung aus verdünnter Lösung ausschied; das überschüssige Kali entfernte er mit Ammoniumkarbonat; das jetzt gebildete kohlensaure Kalium entfernte er, indem er mit absolutem Alkohol behandelte, Kaliumkarbonat blieb zurück. Den Alkohol destillierte er ab und erhielt das Salz als eine weiche, leicht zu malaxierende Masse, die dem frischen Jalappenharz ähnelte. Es ist in Wasser leicht löslich.

Die daraus abgeschiedene Säure ergab bei der Analyse

C = 71.87		72.22 %
H = 7.06		7.41 %

Dann stellte er das Blei-, Silber- und Barytsalz dar.

Er gibt ihnen die Formeln:



Ag.-Salz $C_{60} H_{70} O_{12} + Ag_2 O$

Pb.-Salz $2\ C_{60} H_{70} O_{12} + 5\ PbO$

Ba.-Salz $4\ C_{60} H_{70} O_{12} + 3\ BaO$

Das Gummi lieferte bei der Analyse:

C = 44.00	44.94 %
H = 6.22	6.11 %

Mit Salpetersäure gab der Gummi Schleimsäure, und bei wiederholter Behandlung mit Salpetersäure, darauf folgender Lösung in Wasser und Eindampfen der Lösung kam Büchner zur Metaschleimsäure.

Weiter behandelte er das Gummi mit verdünnter Schwefelsäure und gelangte zu einem nicht vergärungsfähigen Zucker.

Der Name Cambogiasäure tritt zum ersten Male 1845 auf und wurde von Johnston[4]) eingeführt. Johnston analysierte den gelben in Äther löslichen

[1]) Trommsdorffs Neues Journal d. Pharmac. 1824, 1, p. 60.

[2]) Annal. d. Pharmac. 1837, XXIII, p. 172.

[3]) Ann. d. Chemie u. Pharm. 1843. 45.

[4]) Berzelius Jahresberichte 1845. S. 501.

Harzkörper, den reichlichsten Bestandteil des Gummigutts. Die Resultate seiner Analysen stimmen mit denen von Büchner einigermaßen überein.

	Johnston		Büchner	
C =	72.763	71.703	72.27	71.87 %
H =	7.363	7.031	7.41	7.06 %
O =	19,874	21.266	20.37	21.07 %

Johnston berechnete aus seiner Analyse, besonders nach den Resinaten von PbO, CuO und Ag_2O die Formel $C_{40}H_{46}O_8$, Büchner $C_{60}H_{70}O_{12}$.

Heldt[1]) akzeptierte die Thomsonsche Formel $C_{40}H_{23}O_9$.

Hlasiwetz und Barth[2]) schmolzen das mit Alkohol extrahierte Harz mit Kali und erhielten Phloroglucin, Isovitinsäure, Uvitinsäure und Brenzweinsäure. Daneben enstanden flüchtige Fettsäuren.

Tassinari[3]) berichtet über eine Destillation mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser, sowie über Untersuchungen des Rückstandes (vgl. weiter unten).

W. Schmidt gibt an, daß man durch Oxydation von Gummigutt mit Salpetersäure zu einem Körper gelange, der dem Mangostin analog sei. Um dies festzustellen, nahm Liechti[4]) eine Oxydation der Harzsäure vor. Diese stellte er durch Ausziehen des Gummigutts mit Alkohol her, fällte mit Wasser und reinigte durch wiederholtes Lösen in Alkohol und dann in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure. Er erhielt bei der Verbrennung die Zahlen: C = 71.18 H = 7.06 %

Er oxydierte mit starker Salpetersäure und fand neben ziemlich viel Oxalsäure als Oxydationsprodukt der Gambogiasäure einen weißgelben kristallinischen Körper. Der Körper ist stickstofffrei, schmilzt nicht, sondern verkohlt bei 250°. Er reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht und hat einen schwach bitterlichen Geschmack.

Die Verbrennungen ergaben:

	I	II
C =	54.85	54.01 %
H =	5.82	5.26 %

Costelo[5]) fand in

	Harz	Gummi
Klumpen	67.6	27.4%
Röhren	79.3	19.4%
Pulver	76.6	22.5%

Flückiger fand ca. 15.8 % Gummi. Seine Lösung rötet Lackmus nicht, mischt sich klar mit Borax-, Bleizucker- und Eisenchloridlösung.

Das Gummigutti habe ich mit Herrn Lewinthal einer vorläufigen Untersuchung unterworfen.[6])

Zur Darstellung des Reinharzes zerkleinerten wir 3 kg der Droge zu einem groben Pulver und behandelten dies längere Zeit mit 95 %

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharmac. 1847. 63, S. 51.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharmac. 1866. 138, S. 68.

[3]) Ber. d. chem. Ges. 1896. Band 29. IV.

[4]) Arch. d. Pharm. 1891. 229, S. 426.

[5]) Pharm. Journ. (3) 9, p. 1022.

[6]) Vgl. dessen Dissertation über das Gummigutti. Bern 1900.

Alkohol, bis eine Probe des Auszuges mit Wasser und Salzsäure behandelt, keine Trübung mehr gab. Während die ersten Auszüge tiefrot gefärbt waren, zeigten die späteren gelbliche und zuletzt keine Färbung mehr. Die alkoholischen Auszüge wurden vereinigt, die Hälfte des Alkohols abdestilliert und alsdann die filtrierte Tinktur in das zehnfache kalten destillierten Wassers eingegossen. Unter kräftigem Umrühren entstand eine gleichmäßige gelb gefärbte Emulsion, aus der sich mit Salzsäure das Harz in gelben Flocken abscheiden ließ.

Das Filtrat gab mit Eisenchlorid, eine bräunliche Färbung, mit Bleiacetat einen weißen Niederschlag; Fehlingsche Lösung wurde reduziert.

Der so erhaltene Körper, das Reinharz, stellte ein leichtes, gelbes Pulver dar, das sich außerordentlich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure, Toluol, Chloroform, Benzol, Petroläther, Essigäther, Methylalkohol, Amylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff mit gelber Farbe löste. Ammoniak, Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Natrium- und Kaliumkarbonat lösen das Harz leicht mit tiefroter Farbe auf. Aus diesen Lösungen kann es leicht durch Säuren wieder abgeschieden werden. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Harz ebenfalls mit roter Farbe, Salpetersäure jedoch nur in der Wärme, in der Kälte mit gelber Farbe. Absolut unlöslich ist das Harz in Salzsäure und Wasser.

Die Lösung in Alkohol färbt blaues Lackmuspapier rot.

Kristallisationsversuche führten zu keinem Resultat.

Die Kapillaranalyse gab zwei Zonen, eine stark ausgeprägte, und eine schwach angedeutete Zone.

Der Körper gab in sehr verdünntem Kali gelöst folgende Niederschläge:

Mit Kalk- und Barytwasser orangefarben, Strontiumchlorid hellgelb, Bleiacetat braungelb, Eisenchlorid und Ferrosulfat schwarzbraun, Kaliumdichromat gelborange, Kupfersulfat graugrün, Aluminiumsulfat gelb, Nickelchlorid braungelb, Kobaltchlorid grün, Magnesiumsulfat gelb, Quecksilberchlorid weißgelb, Zinnchlorid hellgelb, Zinksulfat gelb.

Fehlingsche Lösung wird durch den Körper reduziert.

Wegen dieser Eigenschaft, mit Salzen derartig farbige Niederschläge zu bilden, nenne ich das Gutti Farbharz oder Chromoresin.

Zur weiteren Reinigung wurde eine größere Portion des Reinharzes in Äther gelöst und diese Lösung mit einer schwachen Sodalösung (1:1000) ausgeschüttelt. Die filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure ausgefällt. Die mit Salzsäure erhaltenen Niederschläge wurden gewaschen und getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Material benutzten wir als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen.

Der Körper war etwas heller geworden. Seine Löslichkeit war dieselbe geblieben. Er zeigte den Charakter einer Säure, zersetzte z. B. Magnesiumkarbonat in der Wärme.

Kristallisationsversuche hatten keinen Erfolg.

Bei der trocknen Destillation des Reinharzes ging Wasser über, dann ein braunes, dickes Öl von obstartigem Geruch. Ein Sublimat war nicht entstanden. Säuren der Benzoësäure- und Zimtsäuregruppe sind demnach ausgeschlossen.

Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Wasserdampf ging eine sehr angenehm riechende Substanz über, deren Geruch an Melissen erinnerte.

Wird die Verseifung 4 Monate lang fortgesetzt, so veränderte sich die Substanz. Anfangs war es nach dem Ausscheiden mit Schwefelsäure rot, spröde, seidenglänzend, nach und nach nahm es eine braune Farbe an; dann ging es in eine seifenartige, weich schmierige Masse über, um dann nach etwa vierzehntägiger weiterer Verseifung körnig und dunkelbraun zu werden.

Getrocknet stellte das Verseifungsprodukt ein leichtes, orangerotes Pulver dar, das sich in Alkohol mit burgunderroter Farbe löste und saure Reaktion besaß. Schmelzpunkt 159°—160°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{23}H_{30}O_6$
C = 68.76	68.66 %
H = 7.39	7.46 %

Die Behandlung der ursprünglichen, in wasserfreiem Alkohol gelösten Säure mit trocknem Salzsäuregas führte zu einer Abscheidung.

Durch tagelanges Behandeln derselben mit kalter verdünnter Kalilauge gelang es, eine Trennung in einen in Kali löslichen und einen in Kali unlöslichen Teil zu erhalten. Äußerlich unterschieden sich die beiden durch Ausfällen aus Alkohol gereinigten Körper nicht voneinander.

Wurde ein größeres Quantum des in Kali unlöslichen Körpers in Kali suspendiert, diese Mischung längere Zeit mit heißen Wasserdämpfen behandelt, so enthält das übergehende Destillat Äthylalkohol: Jod und Kalilauge gaben Jodoformreaktion; Benzoylchlorid gab mit der Flüssigkeit geschüttelt den Geruch nach Benzoësäureäthylester. Es hatte sich also durch die Salzsäureeinleitung ein Teil der Substanz esterifiziert, während der andere unberührt geblieben war. Der gebildete Ester war durch die Verseifung mit Kali wiederum in seine Komponenten zerfallen.

Schmelzpunkt des in KOH löslichen Teils 96°—97°.

Schmelzpunkt des in KOH (NaOH und NH_3) unlöslichen Teils 136°—137°.

Die Elementaranalyse des in KOH unlöslichen Teils ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{25}H_{32}O_6$
C = 69.87	70.09 %
H = 7.6	7.48 %

Der in Kali lösliche Teil ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6$
C = 67.73	67.69 %
H = 7.59	7.69 %

Die Kalischmelze wurde nach den Angaben von Hlasiwetz und Barth[1]) vorgenommen, d. h. das Harz im Verhältnis 1:3 auf das innigste mit pulverisiertem Kali gemischt und auf dem Ölbade in einem Nickeltiegel geschmolzen. Bei niederer Flamme schmolz die Masse und stieg unter heftigem Schäumen, angenehm aromatisch riechende Dämpfe ausstoßend. Der Geruch war dem ähnlich, der bei der Verseifung auftrat. Nach und nach sank der Schaum und die Masse kochte unter ruhigem Fließen. Nach etwa einer halben Stunde wurde erkalten gelassen und in Wasser gelöst. Bis auf einen geringen Rückstand wurde alles aufgenommen. Beim Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die Hälfte des angewandten Harzes als ein schwarzer Kuchen ab, zugleich trat ein starker Geruch nach Fettsäuren, vor allem nach Baldrian- und Buttersäure auf.

Das Filtrat wurde etwa fünf bis sechsmal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Wasser erwärmt, mit Soda gesättigt, wieder mit Äther ausgeschüttelt und der Äther zum Teil abdestilliert. Es schieden sich kleine Kristalle ab, die durch Behandeln mit Tierkohle und Umkristallisieren gereinigt wurden. Der Körper besaß den Schmelzpunkt 218°, war in Alkohol, Wasser und Äther löslich. Mit Eisenchlorid gibt er violette Färbung. Ein Kristall auf einen Fichtenspan gebracht und mit Salzsäure befeuchtet gibt rotviolette Färbung. Als erstes Spaltungsprodukt war also Phloroglucin erhalten worden.

Die vom Phloroglucin befreite Flüssigkeit wurde zum Verjagen des Äthers erwärmt, mit Schwefelsäure übersättigt und wiederum drei bis viermal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgezogen und der

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1866. 138, S. 68.

Rückstand mit Wasser gelöst. Nachdem der Äther aus der wässerigen Lösung verjagt war, wurde die erkaltete Lösung mit Bleiacetat gefällt. Es entstand ein weißer voluminöser Niederschlag, der sich käsig absetzte.

In diesem Niederschlage sind die zwei fällbaren Säuren enthalten, die Uvitinsäure und die Isuvitinsäure. Der Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, mit Wasser ausgekocht, zur Sirupkonsistenz eingedampft und zur Kristallisation gestellt. Es schieden sich nach längerem Stehen aus der Lauge kleine, weiße Kristalle ab, die durch Umkristallisieren und Behandeln mit Tierkohle gereinigt wurden. Die Lösung im Wasser reagiert sauer. Bei 100° getrocknet, zeigten die Kristalle den Schmelzpunkt 162°. Zur Analyse reichte die Substanz nicht aus. Hlasiwetz und Barth[1]) fanden die Zahlen:

C =	60.0	60.1	60.4	59.8%
H =	4.4	4.8	4.9	4.7%

Sie stellten die Formel $C_9H_8O_4$ auf und gaben der Säure, von der sie das Ammonium-, Calcium-, Baryum-, Cadmium- und Silbersalz darstellten, den Namen Isuvitinsäure. Sie ist jetzt als Phenäthylsäure (2)-Methylsäure 1, als eine Homophtalsäure oder Phenylessig-0-Karbonsäure erkannt = $COOH \cdot C_6H_4CH_2COOH$. Die Uvitinsäure ist Methylphen-3, 5-Dimethylsäure = $C_6H_3CH_3(COOH)_2$.

In der Lauge, die nach dem Abfiltrieren der Isuvitinsäure etwas eingeengt wurde, schied sich alsbald eine amorphe, sirupöse, hellbraun gefärbte Masse ab, die durch Lösen und Behandeln mit Tierkohle etwas heller wurde, aber nicht kristallisiert oder fest erhalten werden konnte.

Das Filtrat des mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlages wurde zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes erhitzt und eingeengt. Es fiel nach einiger Zeit ein körniges, kristallinisches, rötlichweiß gefärbtes Pulver aus, das bei 270° sich schwärzte, in Alkohol, Äther und sonstigen Lösungsmitteln unlöslich war. Daneben kristallisierten einige größere Kristalle, die ausgelesen und umkristallisiert wurden. Geschmack und Reaktion waren sauer. Der niedere Schmelzpunkt und der saure Geschmack lassen auf Brenzweinsäure schließen.

Wir gingen nunmehr zur Untersuchung der Flüssigkeit über, die bei dem Ausäthern zurückgeblieben war. Um die hierin gelösten Fettsäuren, die sich schon deutlich durch ihren Geruch bemerkbar gemacht hatten, zu isolieren, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 138, S. 68.

die Säuren mit heißen Wasserdämpfen übergetrieben. Der Harzkuchen, der beim Ansäuern mit Schwefelsäure ausgefallen war, wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit ebenso behandelt. Die Fettsäuren wurden mit überschüssigem Kalkkarbonat versetzt und die jetzt gebildeten fettsauren Kalksalze zur staubigen Trockne gebracht. Die fein gepulverte Masse wurde nunmehr wiederholt mit alsolutem Alkohol extrahiert. In diesem ist das Kalksalz der Baldriansäure und der Buttersäure löslich, unlöslich das Salz der Essigsäure und der Ameisensäure.

Die alkoholischen Lösungen des Baldrian- und Buttersäuresalzes wurden eingeengt und die Säuren durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die entsprechenden Ester übergeführt. Die stark saure Lösung wurde mit geglühtem Kaliumkarbonat neutralisiert und das Gemisch der fraktionierten Destillation unterworfen.

1. Fraktion von 100°—110° übergehend; 2. Fraktion bei 110° bis 125°; 3. bis 140° übergehend.

Aus der zweiten Fraktion wurden die bei 119°—120° übergehenden Teile isoliert; der Siedepunkt 119° und der Geruch charakterisierten den Körper als Buttersäureäthylester.

Die dritte Fraktion gab zwischen 134° und 135° nur geringe Ausbeute, doch genügte der Siedepunkt 134° und der Geruch, um die Flüssigkeit als Baldriansäureäthylester erkennen zu lassen.

Der vom Alkohol nicht aufgenommene Rückstand wurde auf Ameisensäure geprüft. Silberlösung wird nicht reduziert. Ein Teil wurde mit arseniger Säure geglüht, es trat der widerliche Geruch nach Kakodyl auf. Eine Lösung des Kalksalzes, mit Hilfe von wenig Salzsäure hergestellt, gibt mit Eisenchlorid blutrote Färbung, es ist also Essigsäure vorhanden.

Die Kalischmelze liefert also Phloroglucin, Isuvitinsäure, Brenzweinsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Essigsäure, eine amorphe sirupöse, braune Masse und ein körnig-kristallinisches Pulver.

Beim Herstellen der Kalischmelze, sowie bei der Verseifung war stets ein angenehmer Geruch aufgetreten. Um den diesen Geruch bedingenden Körper zu isolieren, wurde ein Gemisch von 1 Teil Harz mit 3 Teilen gepulvertem Kali der trocknen Destillation unterworfen und zwar in einer eisernen Retorte. Es ging mit Wasser zusammen ein sehr angenehm nach Citronen und Melissen riechender Körper über. Die Ausbeute war nur eine geringe, etwa 30 Destillationen gaben nur 7—8 g des Öles. Dieses Öl ist gelb gefärbt und leichter als Wasser. Es wurde mit Kochsalz ausgesalzen, über Chlorcalcium getrocknet, in

wasserfreiem Äther gelöst, mit Natriumbisulfit ausgeschüttelt. Es entstand eine ziemlich starke Abscheidung von wasserhellen durchsichtigen Kristallen. Diese wurden gelöst, mit $H_2 SO_4$ zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen desselben blieb ein geringer braun gefärbter, schwach riechender Körper. Es gelang nicht, ihn zu fraktionieren, er verharzte sofort beim Erwärmen. Aldehydreaktion, (Silberspiegel) gab er nicht, ebenso wurde mit schwefliger Säure entfärbtes Fuchsin nicht wieder gefärbt.

An 5 % Sodalösung oder 1 % Kali ging nur wenig. Die Hauptmenge des Öls blieb im Äther gelöst. Durch gelindes Erwärmen wurde der Äther verjagt und das Ganze der fraktionierten Destillation unterworfen. Die erste Fraktion enthielt die von 110°—115°, die zweite Fraktion die von 154°—171°, die dritte Fraktion die von 171°—220° übergehenden Teile, die stark braun gefärbt waren.

Fraktion I lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{25} H_{74} O$
C = 76.56	76.93 %
H = 19.22	18.97 %

Fraktion II.

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{38} H_{70} O_2$
C = 81.58	81.72 %
H = 12.57	12.54 %

Aus dem Destillat hatte sich nach längerem Stehen ein kristallisierter Körper ausgeschieden, dieser gab aus Alkohol umkristallisiert und getrocknet den Schmelzpunkt 114°—115°.

Die Destillation des Gutti mit NaOH hat auch Tassinari[1]) studiert. Der Gang seiner Untersuchung ist folgender:

Die Destillation nahm Tassinari mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser vor. Im Destillat fand er einen sauerstofffreien Körper, von der Formel $C_{10} H_{16}$, ein Limonen. Den Rückstand löste er in Wasser; dabei schieden sich weiße Flocken ab, die er nach dem Absetzen sammelte. Verbrannt gibt dieser Körper C = 74.00 H = 10.16. Hieraus berechnet er die Formel $C_{10} H_{20} O_2$.

Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich ein dunkles Harz aus, etwa $^2/_3$ der in Arbeit genommenen Substanz. Aus diesem Harz wird durch Zinkstaubdestillation ein Gemisch von Homologen des Benzols gewonnen.

[1]) Extr. della Gazz. chim. ital. t. XXVI, parte II, 1896.

Neben dem Harz scheiden sich weitere Flocken ab, die er wiederum sammelt und trocknet. Anhaftende ölige Flüssigkeit entfernt er durch Abpressen und reinigt durch Lösen in Benzol, hierauf kristallisiert der Körper in kleinen Kristallen.

Die Analyse ergab:

$$C = 64.43\%$$
$$H = 5.72\%$$

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{10}O_3$. Diese Formel nähert sich der Xylidinsäure ($C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(COOH)_2$.

Den stark sauren Rückstand neutralisiert er mit Soda und dampft zur Trockne ein. Im Rückstand wies er durch das Silbersalz Essigsäure nach. Dieser Rückstand wird dann mit Alkohol extrahiert bis er farblos ist. Der Rückstand besteht aus Chlornatrium und isuvitinsaurem Natrium.

In Lösung gegangen ist Isuvitinsäure ($COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$); diese fällt er als Calciumsalz, dies verascht und glüht er und berechnet das gefundene Calcium zu dem von der Isuvitinsäure geforderten.

Den Alkohol destillierte er nun ab. Es bleibt eine Flüssigkeit zurück, die aus zwei Schichten besteht; die obere ist dunkel gefärbt, sirupartig, die untere ist wenig gefärbt. Die untere neutralisiert er mit Ammoniak; dabei fällt eine ölige Masse nieder, die mit Chlorcalcium getrocknet wird; es entsteht eine ziemlich reiche pulverige Abscheidung, die Isuvitinsäure enthält. Die obere Schicht destilliert er mit Wasserdampf über, zieht mit Äther aus, destilliert diesen ab und hat als Rückstand eine dickflüssige, nach Früchten riechende Flüssigkeit, die auch in der Kälte nicht erstarrt. Sie besitzt Aldehydcharakter. Mit Bisulfitlauge gereinigt bildet die Substanz eine zwischen 110°—117° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Sie addiert 4 Atome Brom und geht bei der Oxydation mit ammoniakalischem Silberoxyd in eine kristallisierte Säure $C_{10}H_{16}O_2$ Schmelzpunkt 103°—104° über.

Bei der Ausschüttelung der konzentrierten ätherischen Reinharzlösung des Gutti mit Soda hatten wir einen reichlichen, feinkörnigen roten Niederschlag erhalten, der als ein Natriumsalz erkannt wurde. Ein Teil hiervon wurde in heißem Alkohol gelöst und mit Reagentien geprüft. Ein mit Alkohol angefertigter Bleiessig ergab keinerlei Veränderung, auch nach längerem Stehen enstand keinerlei Fällung. Eine alkoholische Bleiacetatlösung dagegen gab sofort einen orangefarbenen

starken Niederschlag. Wir ließen absetzen und versetzten solange mit Bleiacetat, wie noch eine Fällung erfolgte. Den gesammelten Niederschlag wuschen wir mit Alkohol, bis die Waschflüssigkeit ungefärbt ablief und trockneten. Getrocknet stellt er ein gelbes, ziemlich schweres Pulver dar, das ziemlich leicht in Äther, schwer in heißem Alkohol und unlöslich in Wasser ist.

Wir suspendierten das Pulver in Alkohol und fügten ein Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol hinzu, um das gebildete Bleisalz zu zersetzen. Da wir hiermit jedoch keine völlige Zersetzung erzielten, leiteten wir längere Zeit Schwefelwasserstoff ein und erzielten damit eine völlige Zersetzung. Die Säure ging mit dunkelroter Farbe in Lösung und konnte leicht von dem Schwefelblei abfiltriert werden. Die Lösung erwärmten wir zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes und gossen nach dem Erkalten in viel überschüssiges Wasser ein. Es schieden sich gelbrot gefärbte Flocken ab, die nach sorgfältigem Waschen bei 80° getrocknet und dann im Exsikkator aufbewahrt wurden. Zur weiteren Reinigung lösten wir diesen Körper in verdünntem Kali und fällten mit konzentriertem oder Stücken Kali aus. Den tiefgelb gefärbten Niederschlag lösten wir nach wiederholtem Decken mit Kalilauge in Wasser und fällten mit Salzsäure aus.

Alkohol, Äther, Essigsäure, Aceton, Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, Schwefelsäure, Salpetersäure, Toluol, Chloroform, Benzol, Essigäther und Amylalkohol lösen den Körper in gelber Farbe.

In Salzsäure und Petroläther ist er unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{23}H_{28}O_6$
C = 68.73	69.00 %
H = 7.08	7.00 %

Diese Säure wurde α-Garcinolsäure genannt.

Das Bleisalz ergab 19.61 % und 19.8 % Pb. $(C_{23}H_{27}O_6)_2$ Pb. verlangt 20.59 % Pb.

Die α-Garcinolsäure ist also einbasisch.

Das Filtrat der Bleisalzfällung war noch stark gefärbt. Eine Probe im Reagenzglase mit Wasser geschüttelt gab eine reichliche hellgelbe Fällung.

Zur Entfernung des überschüssigen Bleiacetates wurde längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Hierbei fiel ein dichter, voluminöser, schwarzbrauner Niederschlag aus; dieser wurde abfiltriert. Das Filtrat zur Entfernung des Schwefel-

wasserstoffes erwärmt und nach dem Abkühlen in angesäuertes Wasser eingegossen. Es entstand ein sehr feinkörniger, hellgelb gefärbter Niederschlag, der durch langes Auswaschen von anhaftendem Schwefelwasserstoff befreit wurde. Getrocknet stellte er ein hellgelbes, leichtes, geschmackloses Pulver dar.

Alkohol löst diesen Körper mit gelber Farbe, ebenso Äther, Essigsäure, Aceton, Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Ammoniak, Toluol, Chloroform, Benzol, Essigäther, Amylalkohol und Methylalkohol. Schwefelsäure löst rot, in Salzsäure und Petroläther ist er unlöslich.

In Kali löst sich der Körper mit gelber Farbe, während das Ausgangsmaterial mit Kali auch in noch so verdünnter Lösung rote Färbung gibt. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 129° und 132°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 5 Analysen)	Berechnet für $C_{25}H_{32}O_6$
C = 70.3	C 70.09%
H = 7.41	M 7.48%

Diese Säure wurde β-Garcinolsäure genannt.

Diese β-Garcinolsäure betrug etwa $^4/_5$ der in Arbeit genommenen Substanz, d. h. des mit Soda gereinigten Harzes.

Kristallisationsversuche ergaben dieselben negativen Resultate, wie bei allen bisherigen Versuchen.

Das Baryumsalz der β-Garcinolsäure stellten wir in folgender Weise dar. Eine ätherische Lösung der Säure wurde im Scheidetrichter mit frisch bereitetem Barytwasser geschüttelt. Die Masse erstarrte nach einigem Schütteln zu einer weichen, roten, gelatinösen Masse, die nach einiger Zeit hart und körnig wurde. Das überschüssige Baryumhydroxyd wurde durch Auswaschen entfernt und bei 100° getrocknet.

Um uns zu überzeugen, daß kein Baryumkarbonat mit ausgefällt und dem Salz mechanisch beigemengt war, trugen wir eine kleine Portion in konzentrierte Salzsäure ein, es entwickelte sich keine Kohlensäure.

Die Analyse ergab = 15.63% und 15.55% Ba. $(C_{25}H_{31}O_6)_2$ Ba. erfordert 13.82% Ba.

Das Calciumsalz stellten wir auf dieselbe Weise her, indem wir eine ätherische Lösung mit Kalkwasser schüttelten usw. Es stellt ein rotes Pulver dar, das in Wasser unlöslich, schwer löslich in heißem Alkohol ist.

Die Analyse ergab 5.31% und 5.30% Ca. $(C_{25}H_{31}O_6)_2$Ca erfordert 4.38% Ca.

Auch die β-Garcinolsäure ist also eine einbasische Säure, die Oxydation der β-Garcinolsäure mit Salpetersäure lieferte ein Produkt, das unlöslich in Äther, Toluol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Salzsäure, Chloroform und Essigäther ist.

Die Analyse des (stickstofffreien) Körpers ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_{10}$
C = 55.26	55.34 %
H = 5.77	5.83 %

In dem Filtrat ließ sich Oxalsäure nachweisen.

Ein Reduktionsversuch bei β-Garcinolsäure mit Zinn und Salzsäure ausgeführt, lieferte ein Reduktionsprodukt. Getrocknet stellt der Körper ein hellbraunes, leichtes, geschmackloses Pulver dar, dessen Schmelzpunkt bei 150° bis 152° liegt.

Die alkoholische Lösung zeigt eine starke grüne Opaleszenz.

Der Körper ist in Petroläther, Salzsäure und Wasser unlöslich.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{32}H_{40}O_8$ oder $C_{16}H_{20}O_4$
C = 69.36	69.57 %
H = 7.34	7.25 %

Die Acetylierung der β-Garcinolsäure verlief resultatlos.

Bei der Behandlung der von der α-Garcinolsäure abfiltrierten alkoholischen Lösung mit Schwefelwasserstoff war ein starker voluminöser Niederschlag entstanden, zu stark, um nur Schwefelblei sein zu können. Dieser Niederschlag wurde solange mit Alkohol gewaschen, bis der letztere farblos ablief. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht, die tiefrote Lösung mit Wasser und Salzsäure gefällt und der erhaltene gelbe Körper getrocknet. Dieser hat den Schmelzpunkt 103° bis 104°.

Sein Verhalten gegen Lösungsmittel ist das gleiche wie das der vorher beschriebenen Körper, der α- und β-Säure, nur gibt der Körper schon in den verdünntesten Lösungen mit Alkalien rote Färbung. Er wurde γ-Garcinolsäure genannt.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{23}H_{28}O_5$
C = 71.56	71.88 %
H = 7.37	7.29 %

Die oben beschriebene Trennung der Rohsäure mit Bleiacetat nahmen wir wiederholt vor; das Analysenmaterial stammt also nicht von einer Trennung her, sondern wir benutzten das bei verschiedenen Kampagnen erhaltene Material, erzielten aber damit übereinstimmende Resultate.

Gegen Eisenchlorid verhalten sich alle drei Garcinolsäuren gleich; die Lösungen färben sich dunkelbraun und geben erst nach längerem Stehen einen geringen braunschwarz gefärbten Niederschlag.

Die Versuche müssen fortgesetzt werden. War es auch gelungen den mit Alkalien rot sich färbenden Körper von den durch Alkalien gelb werdenden zu trennen, so bedürfen doch die 3 Garcinolsäuren noch näherer Untersuchung. Dieselbe wird allerdings sehr erschwert durch die Unmöglichkeit, die Körper kristallisiert zu erhalten. Die vorläufig aufgestellten Formeln zeigen Beziehungen und Homologien untereinander


α-Garcinolsäure = $C_{23}H_{28}O_6$


β-Garcinolsäure = $C_{25}H_{32}O_6$


γ-Garcinolsäure = $C_{23}H_{28}O_5$

Der Rückstand der Alkoholextraktion der Droge stellte eine schmutzig braune, klebrige Masse dar. Die Masse löste sich in Wasser leicht zu einer schmutzigen, trüben Flüssigkeit. Das Filtrieren durch Papierfilter hatte seine Schwierigkeiten, da dieselben bald verklebten. Wir benutzten daher ein Chamberlainsches Tonfilter und erhielten eine klare braungefärbte Lösung. Diese Lösung wurde unter kräftigem Umrühren in das Zehnfache eines Gemisches von 90 Teilen Alkohol mit 10 Teilen Äther eingegossen. Der Gummischleim wurde nicht ausgefällt, sondern bildete mit dem Ätheralkohol eine weiße milchige Flüssigkeit. Nach tagelangem Stehen in der Kälte hatte sich ein geringer Bodensatz abgesetzt. Erst auf Zusatz von Salzsäure fiel der Gummi aus. Durch häufiges Lösen in Wasser und Fällen aus angesäuertem Alkohol erhält man endlich ein Gummi, das nur einen schwachen, gelblichen Stich hat. Wir deckten dasselbe mit Ätheralkohol, um es zu trocknen. Der Gummi stellt ein weißlich-gelbes Pulver dar, das faden Geschmack besitzt und geruchlos ist. Es ist in Wasser leicht zu einer klaren, etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit löslich und besitzt saure Reaktion. Im Platintiegel geglüht hinterläßt es keine Asche.

Ein Gemisch von Alkohol und Salzsäure ruft eine starke weiße Fällung hervor. Bleiessig gibt eine schwache Trübung. Boraxlösung läßt die Lösung klar. Eisenchlorid gibt beim Erwärmen eine dunkel-

gefärbte, flockige Abscheidung. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert. Essigsaures Blei gibt nach einiger Zeit schwache Trübung. Oxalsaures Ammonium läßt die Lösung unverändert.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
C = 44.86	44.44 %
H = 6.62	6.17 %

Die Lösung drehte links $(\alpha)D = 6^0\ 4'$.

Hierdurch unterscheidet sich die Arabinsäure des Gummigutts wesentlich von den Gummaten der anderen Gummiharze, während sie sich in ihrer Zusammensetzung an die anderen Gummiarten anschließt.

Salpetersäure lieferte eine Substanz vom Schmelzpunkt 206°.

Die Analyse zeigte, daß es sich um Schleimsäure handelt.

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_6H_{10}O_8$
C = 34.85	34.28 %
H = 4.6	4.76 %

Daneben hatte sich Oxalsäure und Weinsäure gebildet.

Die Asche des Rohgummis betrug 1.02 %. Sie enthielt vorwiegend Calcium, weniger Magnesium.

Die Droge enthielt:

16 % Gummi,
77 % Harz,
hiervon 10 % durch Bleiacetat fällbar,
„ 67 % „ „ nicht fällbar.

Der Rest besteht aus Verunreinigungen.

2. Das Harz der Fruchtschale von Garcinia Mangostana.

Die schizogenen Sekretbehälter der Schale der Frucht von Garcinia Mangostana L., der sogen. Mangostine, einer in Indien sehr beliebten Frucht, enthalten ein Harz in dem sich das kristallinische, bei 173° (unkorr.) schmelzende Mangostin findet.[1]) Dasselbe hat Liechti[2]) in meinem Institut untersucht und die Formel Schmids $C_{20}H_{22}O_5$ bestätigt.

Er fand: C = 69.69 %
H = 6.35 %

[1]) W. Schmid, Lieb. Ann. 93, S. 83.

[2]) Studien über die Fruchtschalen der Garcinia Mangostana. Arch. Ph. 1891 und Diss. Bern 1891.

3. Xanthochymus-Harz.

Die in den Circars heimischen Guttiferen Xanthochymus pictorius Roxb. und X. tinctorius DC. liefern ein graugrünliches oder gelbgrünliches Gummiharz (Christison).

Dies Harz mag vorläufig bis zu einer näheren Untersuchung an diese Stelle des Systems eingereiht werden.

G. Enzymoresine.

Unter diesem Namen sollen die Harze begriffen werden, deren Harzkörper von einem Enzym, einer Gummase, begleitet ist, durch die er oxydiert wird.

1. Japanlack (Ki-urushi).

Von allen Sekreten der Pflanzen ist der natürliche japanische Lack bei weitem das merkwürdigste und ohne jedes Analogon. Er erhärtet von selbst und zwar am besten bei einer 20° nicht übersteigenden also relativ niedrigen Temperatur in einer feuchten Atmosphäre zu einem allen Reagentien widerstehenden glasartigen Überzuge. Er enthält einen Harzkörper, der beim Aufstreichen durch ein Enzym oxydiert wird und ein Gift, das höchst eigenartige Erkrankungen hervorbringt. Kein künstlicher Lack, wie man die alkoholischen und sonstigen Lösungen von Harzen nennen kann, kommt diesem Naturlack gleich, ja auch nur nahe. Die wundervollen japanischen Lackarbeiten sind nur mit diesem merkwürdigen Sekrete herzustellen.

Die Lackierkunst und wahrscheinlich auch den Lackbaum lernten die Japaner erst im Anfang des dritten Jahrhunderts, d. h. nach ihrem ersten Kriegszuge gegen Korea von ihren westlichen Nachbarn kennen, aber erst in der Mitte des siebenten Jahrhunderts gewann die Lackindustrie in Japan größere Bedeutung. Ihre Glanzzeit fällt in das XVII. Jahrhundert. Aber noch jetzt leben in Japan Lackkünstler, die auf den Weltausstellungen alle Besucher durch ihre herrlichen Arbeiten entzücken.

Auf die Einzelheiten der Lackgewinnung und Lackverarbeitung soll hier nicht eingegangen werden. Es sei auf die Literatur ver-

wiesen,[1]) besonders auf Rein und Wagener. Die ersten Mitteilungen rühren von Kämpfer (1712) und dem Jesuitenpater d'Incarville (1760) her.

Die Vorzüge des Japanlackes sind: große Härte ohne Sprödigkeit zu zeigen oder rissig zu werden (er übertrifft hierin alle anderen Lacke), ein die Jahrhunderte überdauernder Hochglanz und endlich eine ganz ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen die meisten Agentien wie siedendes Wasser, Alkohol, Äther, Alkalien, Säuren, Salzlösungen. Nur heiße konzentrierte Salpetersäure greift den Lack an. Die echten japanischen Lackwaren (Nuri-mono oder Urushi-saiku) übertreffen daher alle anderen und sind leicht von den europäischen Nachahmungen zu unterscheiden.

Der Japanlack ist der Milchsaft des Lackbaumes, Rhus vernicifera DC., Urushi-no-ki, der in China, Japan und Vorderindien wild wächst und in China und Japan kultiviert wird.[2]) Nach J. D. Hooker[3]) soll jedoch der chinesische Lackbaum nicht mit dem japanischen identisch sein. Vielleicht handelt es sich nur um Kulturvariation, denn es scheint, daß der Lackbaum von China, seiner ursprünglichen Heimat nach Japan eingeführt wurde und dort z. T. verwilderte. Er gedeiht zwar in ganz Japan, ist jedoch in den südlichen Distrikten seltener. Die größten Kulturen liegen im nördlichen Hondo, z. B. im Tal des Tadami-gawa, im westlichen Aidzu bei Yonezawa und Mogami, in Uzen, sowie im nördlichen Echigo und in den

---

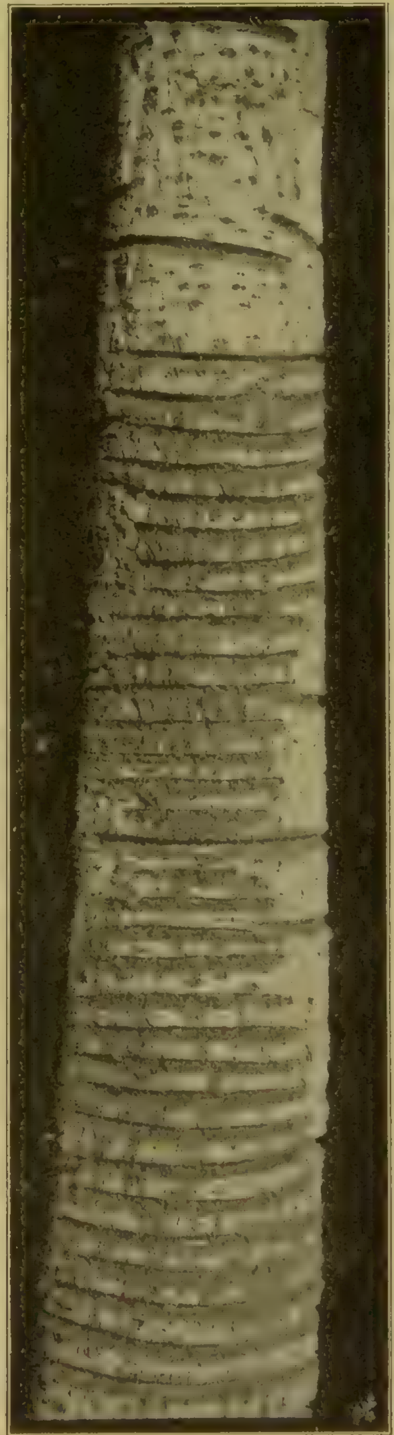
[1]) E. Kämpfer, Amoenitatum exoticarum politico-physico medicarum fasciculi V, Lemgoviae 1712. Mémoire sur le Vernis de la Chine. P. d'Incarville, Mém. de l'acad. roy. des sc. III, 1760, p. 117; davon eine freie deutsche Uebersetzung in Neuer Schauplatz der Künste und Handwerke, Illmenau 1824. G. Wagener, Japanischer Lack, Dinglers Polytechn. Journ. 1875, 218. Rein, Das japan. Kunstgewerbe, Öst. Monatsschr. f. d. Orient 1882, und Japan, nach Reisen und Studien, 1886. Quin, Rep. by Her Majestys Acting consulate Hakodate on the lacquer industry of Japan, London 1882. Mon. scientif. Dr. Quesneville 1885, p. 1042. Dumoutier, La laque et les huiles à laquer Hanoï, 1892. Maëda, Les laques du Japon, Rev. scientif. 2. Ser., VII, 1878. Dresser in Watt, Diction. of econom. prod. of India VI, p. 501.

[2]) Abbildung und Beschreibung in dem schönen Atlas, den einer meiner Schüler, der japanische Forstrat Homi Shirasawa im Auftrage der japanischen Regierung für die Weltausstellung in Paris (1900) herausgegeben hat, und der den Titel trägt: Iconographie des Essences forestières du Japon. Paris, Brunoff. 1900. Aber schon Kämpfers Amoenitates, (1713), enthalten auf S. 792 eine recht gute Abbildung; vgl. ferner Möbius, Der japanische Lackbaum, Abhandl. d. Senckenberg. Naturforsch.-Ges. XX, Heft 2, Frankf. 1899. (Dort die weitere botanische Literatur.) Vgl. auch Diction. of econom. products of India VI, 500.

[3]) Rep. on the progr. and condit. of the Royal gard. Kew. 1880.

Provinzen Echizen (Ochiyama), Ugo und Mutsu, besonders geschätzt ist der Lack von Yoshino in Yamato. Eine Karte in Reins Japan veranschaulicht die Verbreitung dieser Kulturen.

Die Gewinnung des Lackes[1]) erfolgt in der Weise, daß man die Stämme in horizontaler Richtung anritzt (Fig. 52). Da der Milchsaft sich in zahlreichen rindenständigen, schizogenen Milchsaftkanälen befindet,[2]) tritt er beim Anritzen in großen, zähen Tropfen aus. Man kann das Anritzen während des ganzen Sommers vom April bis Oktober vornehmen, das im Frühjahr gesammelte Produkt ist aber dünnflüssiger als das im Herbst gesammelte, das beste ist das im Hochsommer gewonnene. Die Lackgewinnung beginnt, wenn die Bäume 9—10 Jahre alt sind, selten früher (im 4.—5. Jahre). Die Lackzapfer (Urushi-shôkunin) bedienen sich zum Anritzen der messerscharfen Ritzsichel (Kaki-gama), einer hakenförmig gekrümmten Eisenplatte, und zum Auskratzen der Einschnitte eines flachen eisernen Löffels mit kurzer, umgebogener Spitze (Natsu-bera). Der ausgekratzte Saft wird alsdann in ein Eimerchen (Gô)

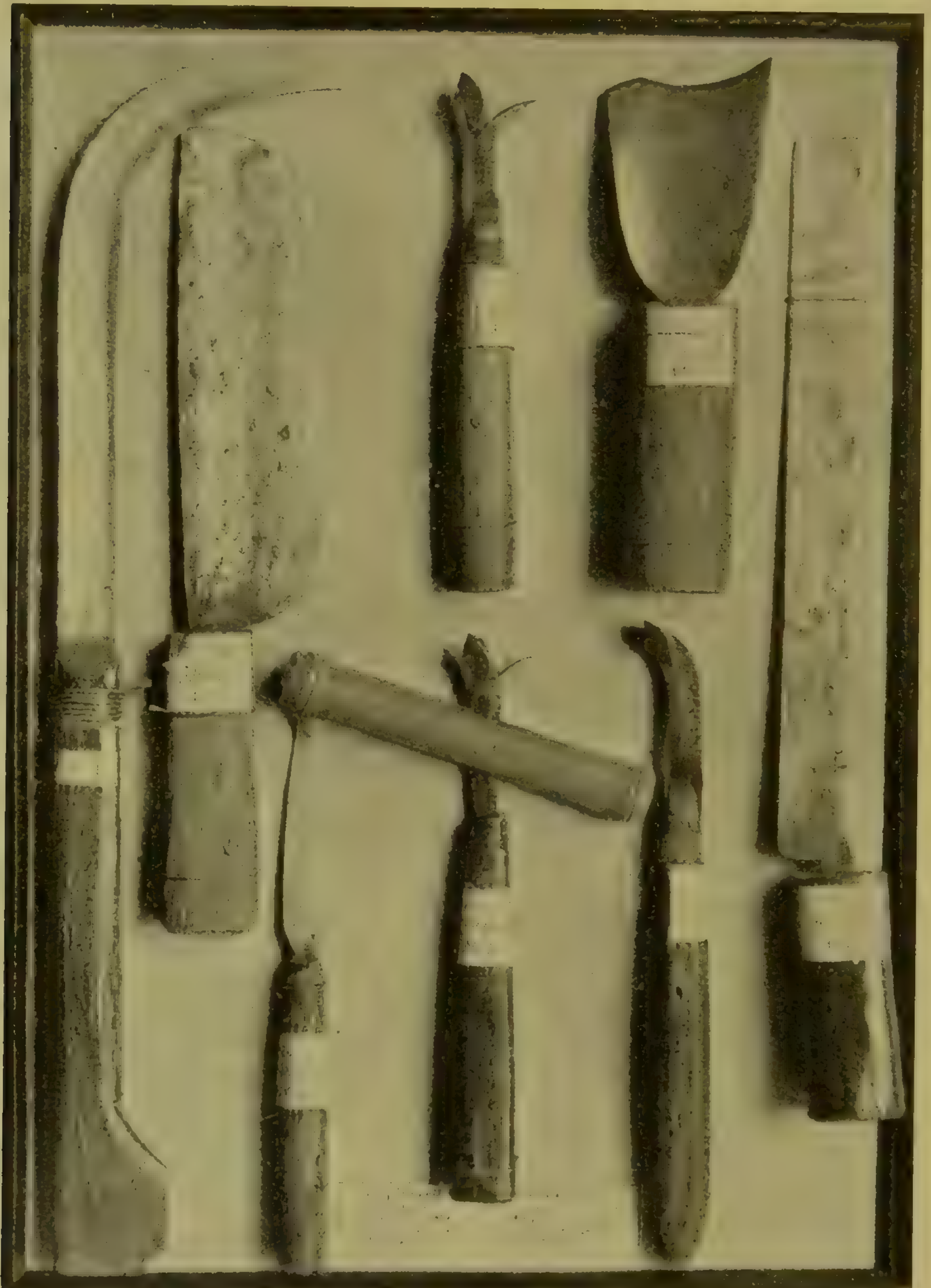


Figur 52.
Die Methode der in Japan üblichen Verwundung von Rhus vernicifera DC. behufs Gewinnung des Ki-urushi.
Nach einem im Kew-Museum befindlichen Originalstammstück phot.

[1]) Ich folge hier im allgemeinen den Angaben Reins. Kämpfer, Amoenitates, p. 793, berichtet über die Gewinnung: „Collectio Urusi, sive vernicis, ut instituatur, caudices praecipue triennes, paucis crenis vulnerandi sunt, ex quibus stillans liquor subinde excipitur, iterata in recenti loco sectione, donec exsucci marcescant. Emulsi atque omni succo orbati, illico amputandi sunt; sic nova e radice provenit soboles, quae triennis facta, collectione denuo subjicitur. Colitur frequens in provinciis Tsi Korko et Figo in quibus inserti agris scaprai dices agunt et caudices edunt post triennium Vernicem subpeditantes".

[2]) Die anatomischen Verhältnisse sind ausführlich geschildert von Möbius a. a. O.

oder in Bambusröhren gestrichen. Ältere Bäume mit rissiger Rinde werden erst mit dem Rindenschäler (Kawamuki) geglättet. Auch eines



Figur 53.

Die bei der Gewinnung des Japanlackes angewendeten Instrumente.

1. Bark parer. 2. Branch sickle. 3. Scraping sickle (Kaki gama). 4. Gouge (Ye guri). 5. Summer spatula (Natsu bera). 6. Knife (Hôchô). 7. Seshime spatula (Seshime bera). 9. Pot Gouge (Gō guri). Schräg gestellt: Die Bambusröhre zur Aufnahme des Saftes.

Nach einem im Kew-Museum befindlichen Tableau photographiert.

geraden Messers (Hôchô) und eines Hohlmeißels (Ye-guri) bedient sich der Lackzapfer bisweilen (Fig. 53). Die Hände werden durch Fausthandschuhe (Te-bukuro) beschützt.

Jedem Lackzapfer werden 600—1000 Bäume überwiesen. Sie beschäftigen ihn den Sommer über. Nachdem er den Baum gereinigt hat, macht er mit der Ritzsichel am unteren Ende des Stammes einen 2 mm breiten bogenförmigen Ritz, durchführt den Gürtelschnitt mit dem rückwärts angebrachten Haken der Ritzsichel, um hineingefallene Rindenstückchen zu beseitigen und macht dann 15—20 cm höher, aber auf der entgegensetzten Seite des Baumes einen zweiten Einschnitt, kehrt zur zuerst geritzten Seite zurück, macht dort 15—20 cm höher einen dritten Einschnitt und so fort abwechselnd rasch hintereinander, bald auf dieser, bald auf jener Seite so hoch der Arbeiter reichen kann, bis etwa 6—10 Einschnitte gemacht sind. Sind 10—15 Bäume geritzt, so kehrt der Arbeiter zum ersten zurück und kratzt nun die Wunde aus. Dann begibt er sich zu einer neuen Gruppe von Bäumen, um diese zu ritzen. Nach 5 Tagen etwa kehrt er zu den zuerst geritzten zurück und macht nun 2 mm tiefer, parallel zu den alten, neue Einschnitte u. s. f. Schließlich liegen 15—20 Einschnitte übereinander (Fig. 52). Das so gewonnene dickflüssige, graugelbe Produkt ist der Stammlack oder Ki-urushi. Der beste ist der an der Basis der Bäume in der heißesten Jahreszeit gesammelte.

Ein schlechteres, nur zum Grundieren benutztes, körnig breiiges Produkt, der Astlack, Seshime oder Shime-urushi, wird dadurch gewonnen, daß man nach dem Laubfall die Äste abhaut, in warmes Wasser stellt und die aus dem Wasser hervorragenden Stellen anschneidet. Dieser „gemmage à mort" fällt natürlich der Baum zum Opfer.

Im günstigsten Falle, d. h. wenn man den Baum opfert, erhält man 25—55 g Rohlack von einem Baume.

Die Verpackung des Ki-urushi erfolgt stets in ca. 30 kg fassenden Holzeimern, Kübeln (Taru), die dadurch fest verschlossen werden, daß man zwischen Lack und Deckel starkes geöltes Papier legt. So gegen Luft, Licht und Staub geschützt, hält sich Ki-urushi lange Zeit unverändert.

Für gewöhnlich wird Ki-urushi, um ihn von fremden Beimengungen, Holz- und Rindenstücken zu befreien, durch Baumwollstoff gepreßt, also koliert. So gereinigter Rohlack heißt alsdann Ki-shô-mi. Wird er alsdann noch, um die Körner zu zerteilen, durch Reiben in einem flachen Holzkübel in einen gleichartigen Brei verwandelt und

nochmals koliert, so nennt man ihn Seshime (durch Baumwolle gepreßt: Wasa-goshi-Seshime, durch Baumwollzeug gepreßt: Men-goshi-Seshime, durch Hanfleinwand gepreßt: Nuno-goshi-Seshime), für die Verwendung wird er übrigens noch meist an der Sonne oder an gelindem Feuer von einem Teile des Wassers befreit. Er heißt dann Kurome-urushi. Yoshida berichtet, daß Ki-urushi oft mit 40% Mokuyiki (= Holzsaft) vermischt werde, welcher viel gummireicher und wahrscheinlich ein unreiner Urushi ist. Eine regelmäßige Vermischung mit dem Öle der Früchte des Kiribaumes, von der Kämpfer spricht, erfolgt jetzt nicht mehr.

Durch mannigfache Zusätze von Öl (besonders Leinöl), feingemahlenen Farbstoffen (Indigo, Zinnober, Auripigment, Bleiweiß), Eisensalzen, Kohle (Ruß), Gold und Silber erhält man dann alle die zahlreichen Sorten Lack, die die Lackierer zur Herstellung ihrer kunstvollen Arbeiten verwenden. Die Eigenartigkeit der japanischen Lackarbeiten beruht besonders darauf, daß stets mehrere Anstriche übereinander, nachdem der vorige trocken war, aufgetragen werden, die der Grundierung folgenden eigentlichen Lackanstriche in einer feuchten Atmosphäre gegen Staub geschützt trocknen, und dann nach jedem neuen Anstrich die Fläche (mit Polierstein, Kohle oder gebranntem Hirschhorn) poliert wird.

Die Einzelheiten kann man bei Rein nachlesen, der sich auch über die eigentliche Arbeit des Lackierens auf Grund eigener Anschauung ausführlich verbreitet. Doch dies gehört nicht mehr hierher.

Der Lackbaum wird auch von den Annamiten zur Gewinnung von Japanlack benutzt.[1]) Das Produkt trägt dort den Namen so'n-mat-dâu.

Über die Kultur des Lackbaumes in Indien berichtet Watt,[2]) über die in Oran Leroy.[3])

Daß er auch in Deutschland gut gedeiht, ist seit den gelungenen Kulturversuchen im botanischen Garten in Frankfurt a. M.[4]) bekannt. Er wird aus anderwärts kultiviert.[5])

Den Japanlack habe ich mit Herrn A. B. Stevens[6]) untersucht.

---

[1]) Bertrands Untersuchungsmaterial stammte aus Tonkin.

[2]) Dict. of econom. prod. of India VI, p. 501.

[3]) Ass. franç. p. l'avanc. des sc. 1888.

[4]) Geyler, Abh. d. Senckenberg. Naturf.-Ges. 1881. Möbius, Der japan. Lackbaum, 1899 u. a.

[5]) Monatsschr. d. Ver. z. Bef. d. Gartenb. 1880, Gartenflora 1881 und Kultur des Lackbaumes in Europa, Helios 1893, X, 27 u. a.

[6]) Tschirch und Stevens, Über den Japanlack (Ki-urushi), Arch. d. Pharm. 1905, S. 504 und Dissert. Bern 1906 (engl.).

Der Jesuitenpater d'Incarville erkannte bereits 1760,[1]) daß der Lack ein natürliches Gummi oder Harz, das aus dem Lackbaum ausfließt und nicht eine künstliche Komposition ist. Ihm war es auch schon bekannt, daß der Lack am besten erhärtet, wenn er feucht gehalten wird. Der Bildung einer dunkeln Haut beim Stehen des Lackes tut bereits Kämpfer Erwähnung.

Der erste, welcher den japanischen Lack untersuchte, war Sadama Ishimatsu.[2])

Die umfangreichste Untersuchung verdanken wir aber Hikorokuro Yoshida, der 1883 mit Korschelt den Lack untersuchte.[3])

Yoshida verwendete die gleiche Methode wie Ishimatsu. Er extrahierte gereinigten Ki-urashi, d. h. Ki-shô-mi (s. oben), mit absolutem Alkohol, dampfte die Lösung zur Trockne und erhitzte den Rückstand auf 105—110°. Auf diese Weise erhielt er die Urushinsäure oder Lacksäure. Sie ist zu 60—80% im Ki-shô-mi enthalten. Der beste Lack von Yoshino enthält sogar 85%. Mit Mokuyiki vermischter Lack ist ärmer an Urushinsäure. Den in Alkohol unlöslichen Rückstand kochte er mit Wasser aus, dampfte die Lösung ein und trocknete bis zu konstantem Gewicht. Diesen Rückstand nennt er „Gummi". Das Zurückbleibende, weder in Alkohol noch in Wasser lösliche („Residue") enthält nach Yoshida die diastatische Substanz, Cellulose und unlöslichen Farbstoff. Es wurde getrocknet und gewogen.

Die von Ishimatsu und Yoshida erhaltenen Zahlen gruppieren sich folgendermaßen:

	Yoshimo Prov. Yamato	Hottamura Prov. Hidachi	Südliches Sagami	Nördliches Echigo	Hachiôji Prov. Sagami	Provenienz unbekannt: in Tokio gekauft	Provenienz unbekannt: wohl unrein
Urushinsäure (Lacksäure) . . .	85.15	64.62	68.83	66.92	80.0	64.07	58.24
Gummi	3.15	5.56	5.02	4.75	4.69	6.05	6.32
Rückstand (N-halt. Subst.) . .	2.28	2.10	2.01	1.72	3.31	3.43	2.27
Öl	?	0.09	0.06	0.06	?	0.23	?
H_2O	9.42	27.63	24.08	26.55	12.0	26.22	33.17

Das Öl kam dadurch in den Lack, daß man Ritzmesser und Spatel mit E-no-abura (Öl der Perilla) bestrich, damit der Lack an dem Eisen nicht haften blieb.

Der Wassergehalt wechselt je nach der Provenienz, ob der Lack-Saft von Stämmen oder Ästen, im Frühjahr, Sommer oder Herbst gesammelt wurde.

---

[1]) Siehe oben S. 852 Anm. 1.

[2]) On a chemical investigation of Japanese laquer or Urushi. Mem. of the Manchester literary and philosophical Soc. 3 Ser. 7 (1882), pag. 249. (Read Febr. 18th. 1879.) Ausführl. Referat in unserem Aufsatze im Arch. d. Pharm. 1905. S. 507.

[3]) H. Yoshida, on Urushi-lacquer, Journ. Chem. Soc. 1883, p. 472. O. Korschelt and H. Yoshida, the chemistry of japanese lacquer, Transact. As. Soc. Japan. XII., p. 182. (Ref. in Journ. pharm. chim. IX., 320. Jahresb. d. Chem. 1883, S. 1768.)

Die untersuchten Proben waren grau-lohbraun, sehr klebrig und besaßen ein spezifisches Gewicht von 1.002. Sie besaßen einen eigenartigen süßlichen Geruch.

Ki-urushi nimmt Wasser auf und verdickt sich hierbei (Rein). Ein von den Japanern viel verwendetes Verdünnungsmittel ist auch der Kampfer.

Der Hauptbestandteil des Japanlackes ist also die alkohollösliche Urushinsäure. Außer dieser tritt aber auch der giftige Körper in den Alkohol über. Nach Yoshida soll derselbe aber durch Trocknen bei 100—110° fortzubringen sein. Alle Autoren, auch Rein, halten das Gift für eine flüchtige Substanz.

Die Urushinsäure, die Yoshida nicht weiter erhitzte, sondern nur bei 110° trocknete, lieferte ihm folgende Analysenzahlen:

	Gefunden		Mittel	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2$:	Berechnet für $C_{14}H_{19}O_2$:
C =	77.09	77.01	77.05	77.06	76.71 %
H =	9.28	8.75	9.01	8.28	8.67 %

Mit den meisten Metallsalzen (nicht mit Hg, Zn, Ni, Co, Mn, Erdalkalien) gibt die Lösung der Urushinsäure Fällungen. Die mit Bleiacetat erhaltene Bleifällung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{14}H_{17}O_2)_2Pb$:
C =	52.08	52.40 %
H =	5.34	5.30 %
Pb =	32.45	32.29 %

Durch $FeCl_3$ wurden zwei verschiedene Niederschläge erhalten. Der mit wenig $FeCl_3$ erhaltene lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden:		Berechnet für $(C_{14}H_{17}O_2)_3Fe \cdot 9C_{14}H_{18}O_2 \cdot 2H_2O$:
C =	74.42	74.40	74.53 %
H =	2.18	8.13	8.03 %
Fe =	2.07	2.07	2.08 %

Der mit mehr $Fe Cl^3$ erhaltene dagegen:

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{14}H_{17}O_2)_3Fe \cdot 3C_{14}H_{18}O_2$:
C =	74.56	74.06 %
H =	8.16	7.72 %
Fe =	4.29	4.11 %

Alkalien bilden dunkle, purpurblaue Salze, die sich in viel Äther und Benzol lösen, weniger in Wasser und Alkohol. Die Lösung des Alkalisalzes in Petroläther gibt einen sehr schönen Lack.

Brom liefert ein Bromid mit 69.37 % Br. Das Hexabromid $C_{14}H_{12}Br_6O_2$ verlangt 69.36 % Br.

Die Destillation mit Kalk liefert neben sauerstoffhaltigen Körpern einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{14}H_{24}$.

Kocht man Urishinsäure mit Salzsäure, so schwillt sie zuerst schwammig auf und wird dann dicht und braun und in Alkohol unlöslich.[1]) Die Analyse zeigt aber die gleichen Zahlen, die bei Urushinsäure gefunden wurden, nämlich:

	Gefunden:	Gefunden für Urushinsäure:
C =	77.07	77.05 %
H =	8.77	9.01 %

[1]) Die Bemerkung Yoshidas, der Körper sei in den gleichen Lösungsmitteln löslich wie Urishinsäure, ist unrichtig.

Yoshida hält den Körper für ein durch molekulare Transformation entstandenes Polymerisationsprodukt. Er nennt ihn β-Urushinsäure. Er entsteht auch, wenn man die Alkalisalze der Urushinsäure mit Salzsäure zerlegt.

Salpetersäure führt Urushinsäure in einen gelblichen Schwamm über, der nach dem Waschen mit Wasser an Alkohol einen Körper abgibt, der durch $FeCl_3$ gefällt wird. Die Fällung hält Yoshida für das Eisensalz der Dinitrourushinsäure. Es lieferte folgende Analysenzahlen:

Gefunden:		Berechnet für $(C_{14}H_{15}(NO_2)_2O_2)_3Fe$:
C	= 51.49	51.59 %
H	= 4.82	4.61 %
NO_2	= 28.16	28.25 %
Fe	= 9.77	9.81 %

Die Dinitrourushinsäure ist glänzend gelb, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die giftige Substanz hält Yoshida für flüchtig und behauptet, daß sie mit Wasser übergehe.

Das Gummi erhielt Yoshida durch Ausziehen des Lacks mit kochendem Wasser und Eindampfen der filtrierten Lösung als farblose, brüchige Masse. Die durch Analyse ermittelte Zusammensetzung dieser Masse näherte sich der Arabinsäure.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$:
C = 42.47	42.11 %
H = 6.40	6.43 %

Sie enthielt aber reichlich Asche, in der sich fand 0.48 % Si, 7.85 % Al, 44.77 % Ca, 5.79 % Mg, 13.68 % K, 1.13 % Na. Yoshida faßt das Gummi als ein K-Ca-Mg und Al-Salz der Arabinsäure auf.

Die Gummilösung reduziert nach der Inversion Fehling'sche Lösung. Es entsteht Dextrose.

Das Trocknen des Lackes beruht auf der Einwirkung einer „diastatischen Substanz“ auf die Urushinsäure. Die diastatische Substanz soll zu 3—8 % in dem Ki-urushi enthalten sein, durch Kochen angeblich koagulieren, jedenfalls nach dem Kochen nicht mehr diastatische Wirkung zeigen. Yoshida sagt nicht wie er sie rein dargestellt hat. Er teilt aber eine Analyse mit:

C = 63.44, H = 7.41, N = 4.01, Asche 1.2.

Daß die mit Alkohol ausgezogene Urushinsäure die Eigenschaft an feuchter Luft einzutrocknen nicht besitzt, beobachtete auch Rein (1874). Yoshida hat dann durch zahlreiche Versuche gezeigt, daß das Trocknen des Lackes am besten bei einer Temperatur von 20—30° (also in warmer Sommertemperatur) in einer feuchten Atmosphäre bei Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt. Schon bei 55—59° erfolgt das Trocknen erst nach 24 Stunden, über 60° überhaupt nicht, in trockener Luft, in trockenem O, H, CO_2, N trocknet der Lack (bei 13—15°) nicht, am raschesten in einer Atmosphäre feuchten Sauerstoffes.

Die Lackierer trocknen am liebsten bei Regen im Sommer in mit feuchten Tüchern ausgeschlagenen Kästen oder Schränken.

Um die Einwirkung der „diastatischen Materie“ auf der Urushinsäure festzustellen hat Yoshida folgende Versuche angestellt. Er analysierte:

	In gewöhnlicher Weise erhärteten Ki-urushi, bei 100° getrocknet			und	vor dem Eintrocknen auf dem Wasserbade gekochten Ki-urushi		
			Mittel				Mittel
C =	70.91	70.84	70.85		75.47	75.61	75.54 %
H =	8.55	7.90	8.22		8.93	9.01	8.97 %
N =	—	—	0.092		—	—	0.11 %
Asche =	—	—	0.032		—	—	0.21 %
O =	—	—	20.52		—	—	15.17 %

Er schließt aus diesen Analysen, daß der Lack beim normalen Erhärten Sauerstoff aufnimmt, und zwar jedes Molekül Urushinsäure ein Atom O, und daß aus der Urushinsäure = $C_{14}H_{18}O_2$ eine Oxyurushinsäure = $C_{14}H_{18}O_3$ entsteht.

Yoshida hat dann diese Oxyurushinsäure durch Erhitzen der Urushinsäure mit Chromsäuremischung dargestellt. Das Produkt bildete nach dem Auswaschen mit Alkohol ein braunes Pulver, das folgende Analysenzahlen lieferte:

	Gefunden:		Mittel	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3$:
C =	71.55	71.50	71.52	71.79 %
H =	8.32	8.13	8.23	7.69 %
O =	—	—	20.25	20.52 %

Oxyurushinsäure ist sehr stabil, wiedersteht allen Reagentien und ist unlöslich in allen Lösungsmitteln.

In neuerer Zeit hat dann Bertrand [1]) den japanischen Lack untersucht, vornehmlich mit Rücksicht auf das in ihm enthaltene Enzym, das er Laccase nannte.

Bertrand fällt die wässerige Lösung mit Alkohol und nennt die Fällung Laccase. Er fällt die alkoholische Lösung mit Plumb. acetic. und zerlegt mit Schwefelsäure, das Produkt nennt er Laccol. Es ist ölig und nach seiner Auffassung „meme à l'état de vapeur“ giftig. Es wird an der Luft braunrot und verharzt. Durch Alkalien wird es schwarz unter Sauerstoffabsorption. Eisenchlorid färbt erst grün und gibt dann einen schwarzen Niederschlag. Er reagiert wie ein mehratomiges Phenol. Durch Laccase und Sauerstoff wird es schwarz.

Laccase ist weiß, amorph, sehr löslich in Wasser, auch löslich in Glycerin, unlöslich in starkem Alkohol. Bertrand's Laccase besteht fast ganz aus einem Gummi. (!) Sie färbt sich daher mit HCl und Orcin violett; gibt mit HNO_3 Schleimsäure, bei der Hydrolyse mit verdünnter Säure Galaktose und Arabinose. Sie ist sehr hygroskopisch. Sie enthält Asche, reich an Mangan und enthält auch N. Mit Natronkalk erhitzt liefert sie angeblich Ammoniak (= 0,44 % N). Es ist dem Gummi also sehr wenig Enzym (Laccase im engeren Sinne) beigemischt; wenn man die Zusammensetzung der Eiweißkörper bei der Berechnung zu Grunde legt etwa 2.5 %.

Bertrand's Laccase hatte folgende Zusammensetzung:

H_2O (getrocknet bei 120°) . . .	7.4 %
Gummi (Araban und Galaktan) .	84.95 %
Laccase (N = 0.4 %)	2.5 %
Asche	5.17 %

[1]) Rech. sur la laccase, nouveau ferment soluble a propriétés oxydantes. Ann. chim. phys. VI. ser. 12 (1897), p. 115. Rech. sur le latex de l'arbre à laque du Tonkin. Soc. chim. XI, 1894, p. 614 und 717.

Laccasse wirkt nicht auf Stärke, Pektin, Saccharose, Amygdalin, Sinigrin, Fibrin. Dagegen führt sie Hydrochinon in Chinon und — unter CO_2-Abscheidung — Pyrogallol in Purpurogallin über und oxydiert, ebenfalls unter CO_2-Abscheidung, Gallussäure und Tannin. Überhaupt erweisen sich nur die Phenole mit wenigstens zwei Hydroxylen oder zwei NH_2-Gruppen in o- oder p-Stellung als durch Laccase + Sauerstoff oxydabel.

Laccase ist in vielen Pflanzen enthalten (in Dahliaknollen, Kartoffeln, Spargel. Gardenia, roten und gelben Rüben, Äpfeln, Birnen, Quitten, Kastanien, Luzerne, Klee, Pilzen, in vielen saftigen Früchten, in Blüten und Blattorganen),[1]) besonders in den in lebhafter Entwicklung befindlichen Pflanzenteilen.

Eine besondere Bedeutung schreibt Bertrand dem Mangangehalte der Laccase zu[2]) — die Asche derselben enthält 2,5% Mangan —, ja er glaubt, daß die Oxydationswirkung der Laccase von der Menge des in ihr enthalteten Mangans abhängig ist und nur manganhaltige Laccase oxydierend wirke.[3])

Darin, daß der Lack „schon durch seine Ausdünstung“ die Lackkrankheit hervorrufe, stimmen alle Autoren überein (vgl. weiter unten).

Die Ansicht, daß zur Oxydation der „Lacksäure“, d. h. zur Erhärtung und Braunschwarzfärbung des Lackes außer Laccase, Sauerstoff und Feuchtigkeit auch das Licht erforderlich sei, wie z. B. noch Rein behauptet, ist neuerdings wieder durch Versuche von Wiesner[4]) widerlegt worden; aber schon lange vorher (1879) hatte Ishimatsu das Irrige dieser Ansicht durch einwandfreie Versuche nachgewiesen.[5])

Nach einer von Rein ausgeführten mikroskopischen Untersuchung des Lackes ließ derselbe neben wenigen farblosen, in Wasser löslichen Kügelchen zahlreiche kleinere und dunklere in Alkohol lösliche Kügelchen erkennen, eingebettet in eine amorphe bräunliche Masse. Wiesner fand in dem eingetrockneten Lack auch einige besonders mit dem Polarisationsmikroskop sichtbare helle doppelbrechende Kristalle.

Das spezifische Gewicht schwankt: Yoshida fand es bei gutem Japanlack = 1.002, bei schlechtem = 1.038. Linsbauer fand es bei Rhus-Compagnie Lack = 1.057.

Der von uns untersuchte Ki-urushi stammte aus zwei Quellen. Das eine Muster hatte uns Herr Forstrat Shirasawa in Tokio gesandt, das andere erhielten wir von der Rhus-Compagnie in Frankfurt a. M. Beiden sei auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen. Beide Muster stimmten miteinander überein. Es war filtrierter Ki-urushi, d. h. also Ki-shô-mi. Volle, gut verstöpselte

---

[1]) Bourquelot et Bertrand, Les ferments oxydants dans les champignons. J. ph. 1896, 3, 97. Bertrand, Sur la recherche et la presence de la laccase dans les végétaux. C. r. 120, p. 266; 121, p. 166 (1895) u. a.

[2]) Bertrand, Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase. J. ph. 1897, 5, 545. Compt. rend. 124, 1032.

[3]) Die gleiche Rolle soll bei der Pectase das Calcium spielen.

[4]) Rohstoffe des Pflanzenreichs 1900, S. 299.

[5]) Mem. of the Manchester liter. and philos. Soc. 3 Ser. 7, p. 249.

Flaschen kann man jahrelang aufheben, ohne daß sich der Lack verändert; an der Luft fängt er nach kurzer Zeit an, sich zu bräunen und bedeckt sich mit einer braunschwarzen Haut, die den Rest des Lackes vor weiterer Veränderung schützt. Die Haut ist gänzlich unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Das Produkt wurde erst mit Alkohol, dann mit kaltem Wasser behandelt. Es lieferte folgende Zahlen.

In Alkohol löslich	72.40 %
In Wasser löslich	4.05 „
Rückstand	2.35 „
Wasser	21.20 „

Die Untersuchung ergab:

Yoshidas Urishinsäure oder Lacksäure, d. h. der alkohollösliche Anteil des Lackes, das Laccol Bertrands, ist ein Gemisch. Sie läßt sich trennen in einen petrolätherlöslichen Anteil (78%) und einen petrolätherunlöslichen (22%). Der petrolätherlösliche Teil läßt sich wieder in drei Körper trennen. Einer derselben ist ein nicht flüchtiges Gift. Gummi und Enzym lassen sich dagegen nicht quantitativ trennen. Außerdem enthält der Lack Essigsäure.

Der Lack ist hellgraugelblich und hat die Konsistenz eines Balsams. Er dunkelt, der Luft ausgesetzt, schnell. An der Oberfläche bildet sich bald eine undurchlässige Haut, die weitere Veränderungen verhindert. Das Dunkelwerden des Lackes ist die Folge der Einwirkung der Laccase auf die Primärharze in Gegenwart von Wasser und Luft. Auch andere Mittel, z. B. Alkalien, können ein Dunkelwerden bewirken. Überzieht man z. B. ein Stück Holz mit dem Originallack, ein zweites mit sterilisiertem Lack, ein drittes mit sterilisiertem Lack, dem etwas Kalihydrat zugesetzt worden war, und bedeckt alle drei mit feuchtem Filtrierpapier, so wird das erste schnell dunkelbraun und in 24 Stunden hart und fast schwarz, das zweite bleibt unverändert, das dritte wird sogleich schwarz, bleibt aber mehrere Tage weich.

Der unoxydierte Anteil des Harzanteils soll im folgenden als Urushin, der oxydierte als Oxyurushin bezeichnet werden, da die Fällbarkeit durch Metallsalze kein ausreichender Grund ist, die Körper als Säuren anzusprechen.

Das Lackharz.

Zunächst mögen die Trennungsversuche mit dem alkohollöslichen Anteil beschrieben werden.

Um den Lack unter möglichstem Luftabschluß mit Alkohol extrahieren zu können, wurde er in ein mit ihm fest verbundenes, starken Alkohol enthaltendes Gefäß mittelst der Pumpe in der Weise hinübergesaugt, daß eine Glasröhre bis auf den Boden tauchte und der Lack also direkt vom Boden des Gefäßes in den Alkohol gelangte.

Die alkoholische Lösung war stark sauer und roch eigenartig. Sie wurde filtriert und der Alkohol abgezogen. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser gewaschen. Die wässerige Lösung gab mit KOH neutralisiert und erhitzt einen feinen schwarzen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand gab alle Reaktionen der Essigsäure (Kakodyl, Essigäther usw.). Der Lack enthält also Essigsäure. Der schwarze Niederschlag wurde durch Salzsäure rot, war aber unlöslich in allen Lösungsmitteln. Er ist offenbar nichts anderes als das Oxyurushin, das, wie wir später sehen werden, sich immer aus dem Lack bildet. Es gelangt dasselbe dadurch in die wässerige Lösung, daß der unoxydierte Lack, das Urushin, sich teilweise in Essigsäure löst.

Destilliert man den Lack mit Wasser, so geht neben einer Spur einer öligen Substanz ein essigsäurehaltiges Destillat über.

Der durch Extraktion des Lackes mit Alkohol und Eindampfen der Lösung erhaltene Harzrückstand wurde mit Äther behandelt und die ätherische Lösung mit Soda ausgeschüttelt. Die Karbonatlösung wurde zuerst grün, dann braun. Sie wurde durch Erhitzen vom Äther befreit und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein rötlichbrauner Niederschlag. Derselbe war aber nach dem Auswaschen und Trocknen nicht mehr völlig löslich in Äther, sondern z. T. in Oxyurushin verwandelt. Die mit Soda erschöpfte ätherische Lösung wurde mit 1% KOH ausgeschüttelt. Die abgetrennte alkalische Lösung war tief braungrün und wurde bald braun. Salzsäure gab einen rotbraunen Niederschlag, der aber ebenfalls nicht mehr ätherlöslich war, also auch z. T. in Oxyurushin verwandelt war. Wendet man dann zum Ausschütteln der Ätherlösung eine 5%ige KOH-Lauge an, so bildet sich im Äther ein schwarzer Niederschlag. Die Lauge ist dunkelbraungrün und gibt ebenfalls mit Salzsäure vornehmlich Oxyurushin. Auf

diese Weise läßt sich durch vielmaliges Ausschütteln mit Alkali ein Teil des Harzes aus dem Äther entfernen.

Der im Äther entstandene Niederschlag wurde mit Salzsäure erhitzt und gewaschen. Er war nicht mehr in Äther löslich, also auch schon in Oxyurushin verwandelt.

Im Äther bleibt der Hauptteil des Harzes zurück. Es ist also nur ein kleiner Teil in Alkali löslich.

Einem anderen Teile der alkoholischen Harzlösung, der von Essigsäure befreit worden war, wurde alkoholisches Bleiacetat hinzugefügt. Der graue Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen, in Alkohol mit H_2SO_4 zerlegt, die Schwefelsäure mit Bleikarbonat entfernt. Nach dem Eindampfen wurde ein dunkelbrauner öliger Rückstand erhalten.

Zum Filtrate vom Bleiacetatniederschlag wurde Bleiessig hinzugesetzt. Es entstand ebenfalls ein grauer Niederschlag, der nach dem Zerlegen ebenfalls einen braunen öligen Körper lieferte. Derselbe war aber heller.

Das Filtrat vom Bleiessigniederschlage war noch von bräunlicher Farbe. Es wurde mit H_2SO_4 entbleit, mit Bleikarbonat von der Säure befreit. Das Filtrat wurde konzentriert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther gab einen Rückstand, der in Alkohol gelöst mit Bleiacetat und Bleiessig ausgefällt werden konnte.

Bleiacetat lieferte auch aus der ursprünglichen Alkohollösung schließlich ölige Produkte verschiedener Farbe und verschiedener Flüssigkeit. Bleisubacetat ist im allgemeinen ein besseres Niederschlagsmittel als Bleiacetat.

Solange Essigsäure vorhanden ist, erfolgt die Fällung schlechter. Die Fraktionen nehmen in der Farbe und Viskosität ab. Nur die letzten Fraktionen sind giftig. Dies zeigt, daß der alkoholische Auszug zwei oder mehr Substanzen enthält. Keinesfalls trennen die Bleiacetate diese Substanzen quantitativ.

Die vom Blei abgetrennten Substanzen färben sich alle mit Alkali grün bis schwarz. Die Farbe verändert sich mit der Konzentration der Lösung und der Stärke des Alkalis.

Der ölige Rückstand des ursprünglichen alkoholischen Auszuges löste sich nicht in allen Verhältnissen in CS_2, Methylalkohol, Amylalkohol, Petroläther (unter 60°). 1 T. Rückstand in 7 T. Petroläther gelöst, gibt eine klare Lösung (weiteres Hinzufügen von Petroläther gibt eine Trübung). Gießt man diese Lösung in 55 T. Petroläther, so entsteht ein dicker brauner Niederschlag. Dieser

Niederschlag wurde nun wieder in wenig Petroläther gelöst und die Lösung in viel Petroläther gegossen und diese Operation mehrfach wiederholt. Die nunmehr in Petroläther unlöslich gewordene Fällung wird mit Petroläther solange gewaschen, bis die Flüssigkeit farblos abläuft.

Man kann also durch Petroläther eine Trennung des Harzes in zwei Anteile bewirken, in einen petrolätherlöslichen und einen petrolätherunlöslichen, doch muß die Operation öfter wiederholt werden. Eine weitere Trennung des petrolätherunlöslichen Anteils läßt sich durchführen, wenn man den Körper in Äther löst und mit Methylalkohol ausfällt. Man erhält dann einen in Methylalkohol löslichen und einen darin unlöslichen Anteil.

Alle diese Körper verändern sich, wenn man sie löst und die Lösung stehen läßt.

Der petrolätherlösliche Anteil wird durch Luft und Licht verändert. Er verliert allmählich teilweis seine Löslichkeit in Petroläther.

1. Der in Petroläther lösliche Anteil war löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, CS_2, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Toluidin, Pyridin, Chinolin, Kohlenstofftetrachlorid, Amylacetat, Essigäther, Nitrobenzol, Terpentinöl, Essigsäure und 80% Chloral.

2. Der in Methylalkohol lösliche Anteil löste sich in allen übrigen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

3. Der in Methylalkohol unlösliche Teil war löslich in Äther, unlöslich in Benzol, Toluol, Xylol, Alkohol, Amylalkohol, CS_2, Terpentinöl, Kohlenstofftetrachlorid, Essigsäure und 80% Chloral.

Ein Teil des in Methylalkohol unlöslichen Anteils wird allmählich durch die Operation unlöslich in Äther. Der in Äther unlösliche Teil war auch in allen übrigen Lösungsmitteln unlöslich.

Der in Petroläther lösliche Anteil kann durch Alkohol getrennt werden. Setzt man zu der Lösung in 8 T. Petroläther 4 T. Alkohol und schüttelt, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Die obere Petrolätherschicht wird mit Alkohol ausgeschüttelt, solange als der Alkohol etwas aufnimmt. Die Petrolätherschicht enthält einen öligen ungiftigen, in Alkohol unlöslichen Körper.

Die alkoholische Lösung wird mit Petroläther ausgeschüttelt. Der Rückstand der alkoholischen Lösung ist etwas gallertig. Aus diesem nimmt Petroläther, in geringer Menge zugesetzt, etwas auf. Beide Substanzen sind giftig.

Sämtliche bisher erwähnten Körper werden in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat, Bleiessig, Silbernitrat, Merkuronitrat, Kupferacetat, Eisenchlorid gefällt. Die Niederschläge sind schwarz, mit Ausnahme der Bleifällungen.

Alle oben erwähnten Körper werden durch die Hydrate und Karbonate der Alkalien, sowie durch Barythydrat und Calciumhydrat schwarz mit einer Nuance von grün oder blaugrün. Erhitzt man sie trocken mit KOH, so entwickeln sie ein Gas, das Lackmus bläut und einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan rötet. Sie geben alle die Pyrrolreaktion. Nach der Methode von Lassaigne läßt sich Stickstoff in ihnen nicht nachweisen.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, daß der von Yoshida und Korschelt untersuchte und analysierte Körper, die Urushinsäure, ein Gemisch ist, das sich durch Petroläther, Methylalkohol, Äther, Bleiacetat und -subacetat und Alkalien in mehrere Anteile trennen läßt. Keiner der Anteile war aber kristallinisch zu erhalten und alle zeigen das Bestreben, sich zu verändern, in Lösungsmitteln, in denen sie früher löslich waren, unlöslich zu werden. Besonders Alkalien verändern die Substanzen rasch.

Es blieb also nichts anderes übrig, als die durch möglichst indifferente Lösungsmittel getrennten Körper im amorphen Zustande einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen.

Wir schritten also zu einer vergleichenden Untersuchung der einzelnen Substanzen des alkohollöslichen Anteils des Harzkörpers.

1. Der in Methylalkohol lösliche Anteil (s. oben) wurde auf Glasplatten ausgebreitet und im Trockenschranke getrocknet. Die Substanz wurde schließlich fest und konnte gepulvert werden.

Äther löste von dem Körper etwas. Dampfte man aber die Lösung ein und trocknete den Rückstand, so war derselbe nun unlöslich in Äther.

Der Körper enthielt etwas Asche (Si, Al und etwas Ca), die auch durch Kochen mit Salzsäure nicht ganz entfernt werden kann.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden:		Mittel
C	= 71.808	71.51	71.659
H	= 8.01	7.85	7.93
N	= 1.57	1.646	1.608
Asche	= 0.600	—	—

Eine andere Probe derselben Substanz wurde in Alkohol gelöst, dazu Na OH gesetzt und bis zur Verdunstung des Alkohols erhitzt. Der reichliche schwarze Niederschlag wurde durch Auswaschen mit H_2O vom Alkali befreit und dann mit H Cl gekocht. Dadurch wird die schwarze Farbe in rötlichbraun verändert. Dann wurde die Säure ausgewaschen, der Körper bei 105 ⁰ getrocknet und analysiert.

	Gefunden:		Mittel
C	= 71.72	71.418	71.569
H	= 7.888	7.773	7.830
N	= 0.49	0.560	0.525
Asche	= 1.08	1.06	1.070.

2. Die Substanz, unlöslich in Methylalkohol und unlöslich in Äther, wurde mit HCl 4 Stunden erhitzt, um die Asche zu entfernen. (Es gelang dies aber nicht vollständig.) Dann mit H_2O ausgewaschen, bei 105 ⁰ getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab:

C = 71.896
H = 8.303
N = 1.680
Asche = 0.400.

3. Die Substanz, unlöslich in Methylalkohol und löslich in Äther, wurde auf Glasplatten im Trockenschrank getrocknet. Dadurch wurde sie unlöslich in allen Lösungsmitteln. Die Analyse ergab:

C = 73.430
H = 9.145
N = 1.850
Asche = 0.451.

4. Eine zweite Probe der gleichen Substanz (3) wurde in Äther gelöst und Alkohol hinzugefügt, durch NaOH niedergeschlagen, während 2 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, dann das Alkali ausgewaschen, 4 Stunden mit H Cl erhitzt, ausgewaschen und bei 105 ⁰ getrocknet. Die Analyse ergab:

C = 72.08
H = 10.46
N = 0.74
Asche = 1.02.

Ein Teil der in Petroläther löslichen Substanz wurde in Alkohol aufgelöst, eine starke Lösung von Na OH hinzugefügt und erhitzt. Es entstand eine zusammenklebende schwarze Masse auf der Oberfläche, darunter befand sich eine Emulsion. Aus letzterer scheiden sich beim Erkalten ölige Kügelchen ab. (Äther und Petroläther lösen einen großen Teil des Niederschlages und die öligen Kügelchen.) Setzt man zu der Flüssigkeit noch mehr Na OH und erhitzt wieder 2 Stunden, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag und es entsteht darüber

55*

eine klare Lösung. Setzt man dann Wasser hinzu, so wird die Flüssigkeit trübe und unfiltrierbar. Sie klärt sich aber durch Kochsalzzusatz. Der Niederschlag wird mit Kochsalzlösung ausgewaschen, mit HCl erhitzt (er wird dadurch rötlich-braun), mit H_2O gewaschen, getrocknet und gepulvert, dann mit Äther erschöpft (Äther löst $^1/_3$). Der in Äther unlösliche Rückstand, der auch in allen übrigen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde bei 105° getrocknet und analysiert.

	Gefunden:		Mittel
C	= 70.96	71.032	70.996
H	= 8.03	7.899	7.964
N	= 0.24	0.25	0.245
Asche	= —	—	1.200.

Der in Äther lösliche Teil war dunkel und in Lösung kräftig rot. Wenn man den Äther freiwillig verdampfen und den Rückstand stehen ließ, so wurde auch hier ein Teil in allen Lösungsmitteln unlöslich. Dieser mit Äther extrahiert und bei 105° getrocknet, lieferte folgende Analysenzahlen:

	Gefunden:		Mittel
C	= 71.012	70.897	70.954
H	= 8.596	8.877	8.736
N	= —	0.850	—
Asche	= —	—	0.210.

Die ätherische Lösung von Obigem freiwillig verdunstet, liefert einen Rückstand, der in Äther und Alkohol löslich bleibt. Selbst wenn er mehrere Tage steht und selbst wenn man Lösung und Verdunstung mehrmals wiederholt. Beim Erhitzen auf 100° wird er aber (wie der vorige) unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:		Mittel
C	= 73.554	73.721	73.637
H	= 8.503	8.579	8.541
N	= —	—	1.200
Asche	= —	—	0.160.

Im Folgenden sind die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt.

A. Anteil in Petroläther unlöslich.

Löslich in Methylalkohol.

	C	H	N	Asche
1. In Methylalkohol löslich, getrocknet	71.659	7.930	1.608	0.600
2. In Methylalkohol löslich, niedergeschlagen mit NaOH	71.569	7.830	0.490	1.070

Unlöslich in Methylalkohol.

	C	H	N	Asche
3. In Äther unlöslich	71.896	8.306	1.680	0,400
4. In Äther löslich, getrocknet	73.430	9.145	1.850	0.451
5. In Äther löslich, niedergeschlagen durch NaOH	72.080	10.460	0.740	1.02

B. Anteil in Petroläther löslich.

	C	H	N	Asche
6. In Petroläther löslich, niedergeschlagen durch NaOH, unlöslich in Äther	70.996	7.966	0.245	1.200
7. In Petroläther löslich, niedergeschlagen durch NaOH, anfangs löslich in Äther, wird durch Verdampfen unlöslich	70.954	8.736	0.85	0.210
8. In Petroläther löslich, niedergeschlagen durch NaOH, löslich in Äther, wird unlöslich beim Erhitzen	73.637	8,541	1,20	0,160
Yoshidas Oxyurushinsäure	71,52	8.23	—	—
Yoshidas Urushinsäure	77.05	9.01	—	—

Die in Äther löslichen Substanzen (4 und 5) bilden weniger als 1% des Rückstandes der alkoholischen Lösung, d. h. des löslichen Harzanteiles des Japanlackes. Daher konnte nur eine Analyse gemacht werden. Ebenso ist nur ein geringer Prozentsatz von Nr. 8 vorhanden, die Hauptmasse des Harzanteiles des Lackes wird von den Substanzen 1, (2), 6 und 7 gebildet. Es ist vom Harze etwas mehr in Petroläther löslich, wie in Petroläther unlöslich.

Die wichtigste Eigenschaft des japanischen Lackes ist der Luft, dem Licht, allen Lösungsmitteln und Chemikalien zu widerstehen. Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, daß auch Alkalien und Säuren das Lackharz in eine gänzlich unlösliche Form verwandeln. Das Endprodukt scheint, wie die Analysen zeigen, immer dasselbe zu sein, ob die Umwandlung durch das Enzym oder durch anorganische Reagentien erfolgt.

	C	H	N	Asche
Mittel aus 1 und 3 erhalten durch Trocknen	71.777	8.118	1.644	0.5
Mittel aus 2, 6, 7, niedergeschlagen durch NaOH	71.173	8.177	0.528	0.82
Yoshidas Substanz mit Chromsäure erhalten	71.52	8.280	-	--
Yoshidas erhärteter Lack	70.85	8.22	0.092	0.032

Yoshida nannte den oxydierten Körper Oxyurushinsäure und gab ihm die Formel $C_{14}H_{18}O_3$. Sie besitzt aber nicht die Eigenschaft einer Säure. Sie mag daher besser als Oxyurushin bezeichnet werden. Die Analysen Yoshidas stimmen mit den unserigen ziemlich gut, was C und H betrifft, überein, den Stickstoff hat Yoshida übersehen.

Daß Oxyurushin Stickstoff enthält, ist zweifellos. An eine Verunreinigung mit Laccase kann nicht wohl gedacht werden, da diese in Alkohol und Petroläther unlöslich ist. Auch alle anderen Eiweißkörper würden bei der obigen Behandlung teils abgetrennt, teils durch Lösung entfernt werden. Der Stickstoff muß also wohl zu der Substanz selbst gehören. Nun wäre jedoch noch die Frage zu diskutieren, ob nicht der Stickstoffgehalt daher rührt, daß das Enzym auf das Urushin bereits eingewirkt und mit diesem eine Verbindung gebildet habe. Dem ist entgegenzuhalten, daß erstlich die Enzyme sich nicht mit den Körpern verbinden, auf die sie wirken, sondern sich als echte Katalysatoren verhalten. Sodann ist ja dem Enzym im vorliegenden Falle gar nicht Gelegenheit gegeben worden, auf das Urushin einzuwirken, denn der Lack wurde unter Ausschluß der Luft in überschüssigen absoluten Alkohol direkt hinübergesaugt. Das in Gegenwart von Luft und Wasser wirkende Enzym konnte also nicht reagieren. Daß es in der Tat nicht reagiert hat, zeigt ja auch die Löslichkeit des Harzanteils in Alkohol. Das Oxyurushin, das Produkt der Harzoxydation, ist, wie wir sahen, unlöslich in allen Lösungsmitteln. Erhalten wir also einen in Alkohol löslichen Teil, so kann in diesem sich die Oxydation noch nicht vollzogen haben.

Das sind die Gründe, die uns veranlassen, anzunehmen, daß der Stickstoffgehalt des Urushins und Oxyurushins weder von beigemengtem Enzym, noch von einem Reaktionsprodukte des Enzyms und der Harzsubstanz herrührt, sondern dem Körper selbst eigen ist.

Immerhin ist nicht zu leugnen, daß es nicht ganz ausgeschlossen ist, daß etwas Enzym mit in die alkoholische Lösung übertritt. Denn wir wissen durch Dastre,[1]) daß es Enzyme gibt, die noch in 50—60% Alkohol löslich sind. Doch sind petrolätherlösliche Enzyme unbekannt. Auch spricht der verhältnismäßig hohe Prozentgehalt an Stickstoff und die relative Konstanz desselben bei allen gleichbehandelten Präparaten gegen eine mechanische Beimengung. Verdächtig bleibt immerhin der Stickstoffverlust beim Behandeln mit Alkalien.

[1]) Compt. rend. 121 (1895), p. 899.

Der Stickstoff konnte nicht mit Hilfe der Kjeldahlschen Methode bestimmt werden. Es mußte daher die Dumassche Methode benutzt werden. Die Resultate waren gut übereinstimmend.

Die Versuche, aus den Ergebnissen eine Formel zu berechnen, führten vorläufig zu keinem befriedigenden Resultate. Nicht in Betracht können die Analysen kommen, die mit Material vorgenommen wurden, welches mit Alkalien in Berührung gekommen war (2, 6, 7). Wie die Stickstoffbestimmungen zeigen, erleidet die Substanz bei Behandlung mit Alkalien Stickstoffverlust.

Legt man die Analysen der Körper zu Grunde, die nicht mit Alkalien in Berührung gekommen waren (1 und 3), so ergibt sich folgendes:

	Gefunden	Berechnet für aschefreie Substanz	Berechnet für $C_{102}H_{138}N_2O_{19}$
C	= 71.777	72.137	72.206
H	= 8.118	8.156	8.202
N	= 1.644	1.652	1.656
Asche	= 0.5	—	—
O	= —	—	17.936.

Doch ist dieser Berechnung kein großes Gewicht beizulegen. Die Formel ist nur eine vorläufige.

Immerhin darf aus allem der Schluß gezogen werden, daß das Molekül ein hohes ist, und daß der Körper wohl durch innere Polymerisationen entstanden ist.

Das Urushin und Oxyurushin sind jedenfalls die ersten uns bekannt gewordenen Harzkörper, die Stickstoff enthalten. Durch diese Eigenschaft erhält die Substanz eine Sonderstellung, wie ja auch das Sekret selbst, der Japanlack, eine Sonderstellung unter den Sekreten einnimmt.

Erwiesen ist ferner, daß in dem ursprünglichen Sekrete mehrere durch ihre Löslichkeit in Methylalkohol, Petroläther, Äther usw. zu unterscheidende Harzkörper vorhanden sind, das Urushin (die Urushinsäure Yoshidas, das Laccol Bertrands) also keinesfalls ein einheitlicher Körper ist, daß jedoch bei den verschiedensten Behandlungsweisen schließlich immer ein mehr oder weniger unlöslicher Körper entsteht, der im allgemeinen stets die gleichen Analysenzahlen liefert, und der wohl mit Yoshidas Oxyurushinsäure nahe verwandt oder damit identisch ist.

Bemerkenswert erscheint, daß der ursprüngliche Harzkörper sehr unbeständig respektive sehr leicht oxydabel ist. Am raschesten erfolgt die Oxydation durch die Laccase in Gegenwart von Wasser und Luft,

dann aber auch bei der Verarbeitung des von der Laccase abgetrennten Harzkörpers.

Die Eigenart des Oxyurushins erklärt die wertvollen Eigenschaften des Japanlackes, namentlich seine außerordentliche Resistenz gegen nahezu alle Agentien. Es entsteht auf verschiedene Weise, zunächst beim Lackieren durch die Einwirkung der Laccase auf die Primärharze; aber auch bei der Behandlung der letzteren mit Reagentien, beim Eindampfen der Lösungen, beim Trocknen der Lösungsrückstände erhält man immer diesen unlöslichen und resistenten Körper als Endprodukt der Einwirkung. Arbeitet man in saurer Lösung, so ist die Substanz rotbraun, arbeitet man in alkalischer, so ist sie schwarz.

Zum Schluß noch einige Worte über den alkoholunlöslichen Anteil.

Der Rückstand des Lackes, der unlöslich in Alkohol und Wasser war, bestand vornehmlich aus erhärtetem Lack. Durch Kochen mit Alkalihydrat und Filtrieren wurde eine dunkelbraune Lösung erhalten, die durch Neutralisieren und Eindampfen einen hygroskopischen Rückstand gab, der in Wasser löslich war, aber unlöslich in Alkohol und Äther.

Alle Versuche, ein kristallinisches Produkt hieraus zu erhalten, mißlangen. Der in Alkali unlösliche Rückstand wurde mit rauchender Salpetersäure erhitzt, die Lösung konzentriert und die Flüssigkeit dann in Wasser gegossen. Der Niederschlag war gummiartig, löslich in Alkohol, aber nicht kristallisierbar. Die wässerige Lösung enthält Oxalsäure, aber keine Pikrinsäure oder Styphninsäure. Auch das Oxyurushin lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure nur Oxalsäure und keine Pikrinsäure oder Styphninsäure.

Die giftige Substanz des Japanlackes (Lackgift) und die sogen. Lackkrankheit (Urushi-Kaburé).

Görtz[1]) gibt die folgende Beschreibung der schon Kämpfer bekannten Lackvergiftungen, bei welchen die Idiosynkrasie des Individuums eine wichtige Rolle spielt. Einige Stunden nach der Vergiftung beklagt sich der Patient über eine unangenehme Spannung der Haut, gewöhnlich des Gesichtes, des Hinterkopfes und der Extremitäten. Bald darnach bildet sich ein Ödem an den betreffenden Stellen, kleine rote Punkte werden sichtbar, welche aussehen wie feine Papillen, einen Ausschlag bildend. Die Papillen werden größer und bilden an der Spitze

[1]) Über in Japan vorkommende Fisch- und Lackvergiftungen. St. Petersburg. med. Wochenschr. 1878, Nr. 12.

kleine Bläschen, die eine wässerige Flüssigkeit enthalten, worauf feine papillöse Pusteln entstehen.

Rein[1]) beschreibt die Vergiftung wie folgt. Er nennt die Lackkrankheit „eine eigentümliche, weder lebensgefährliche, noch besonders schmerzhafte, immerhin aber unangenehme Krankheit", die sich zunächst durch gelinde Rötung, Anschwellung der Handrücken, des Gesichtes, der Augenlider, der Ohren, der Nabelgegend und tiefer gelegener Körperteile (Scrotum) bemerklich mache, verbunden mit heftigem Jucken und Brennen, das nach 2—3 Tagen seinen Höhepunkt erreicht und 2—3 schlaflose Nächte verursacht. Dabei treten kleine eiternde Geschwüre auf.

Ähnlich schildert schon Pater d'Incarville die Krankheit.

Rein ist der Ansicht, daß die Krankheit „nicht bloß durch unmittelbare Berührung, sondern auch vornehmlich durch die Ausdünstung des Lackes hervorgerufen werde". Und bereits Kämpfer bemerkt: „Vernix venenatum expirat halitum, ex quo labia tumescunt et caput dolet; unde in deliriendo artifices strophiolo et nares obligant."

Fornet[2]) vergleicht die Symptome mit denjenigen, welche durch Anacardium und Rhus toxicodendron hervorgerufen werden und findet sie sehr ähnlich. Doch ist — das sei hier ausdrücklich hervorgehoben — die Angabe Kämpfers,[3]) daß dem Japanlack der Saft von Anacardium beigemengt werde, unrichtig.

Rein sagt, daß, wenn man die Lackdosen öffnet, man sorgfältig sein müsse, daß die Gase nicht in Berührung mit dem Gesicht oder den Händen kommen, da der giftige Teil des Lackes flüchtig sei. „Wenn der Lack in geschlossener Schachtel eine Zeit lang eingeschlossen war, wendet selbst der abgehärtete Lackarbeiter sein Gesicht beim Öffnen des Gefäßes ab, damit ihn die angehäuften Dünste nicht bestreichen." Yoshida sagt auch, daß der Lack ein flüchtiges Gift enthält, welches mit Urishinsäure durch Alkohol gelöst wird, welches aber vollständig beseitigt wird durch Trocknen der Urushinsäure. Bertrand bemerkt, daß der Lack mit der größten Vorsicht behandelt werden müsse, da die kleinsten Spuren davon in Dampfform auf den Händen, Armen und dem Gesicht eine starke Rötung hervorrufen, begleitet von intensivem Jucken. Er fügt hinzu, daß diese bösartigen Eigenschaften das Studium des Lackes zu einem sehr unangenehmen machen. Er war genötigt, das Studium wegen individueller Sensibilität zu unterbrechen.

Nach diesen Berichten erschien es uns ziemlich bedenklich, den Lack zu studieren und der eine von uns (Stevens) hatte dann auch anfangs heftig unter den Symptomen der Lackvergiftung zu leiden, bis ermittelt war, daß das Gift zwar nicht flüchtig ist, aber sehr schwer von den Körperteilen zu entfernen ist, mit denen es einmal in Berührung kam und daher leicht überall hin verschmiert wird.

[1]) Japan, Leipzig 1886, S. 293.

[2]) Arch. f. Dermat. u. Syphil. LX, S. 249.

[3]) Kämpfer bemerkt nämlich: „Vernicem Ceres Japonica largitur oppido nobilem et pretiosissimam, sed admodum parcam, ne pro operibus, quae regio construit, sufficeret, nisi prius cum Nam-Rak i. e. Vernice ignobiliore ex Siamo invecta, pro basi illinerentur. Siamensis vernix promitur in provincia Corsama et regno Cambodiae ex arbore Anacardi incolis Tonj Rak, i. e. arbor Rak dicta, cujus fructus officinis nostris Anacardium dictus, Luk-Rak, liquor Nam Rak appellatur."

Die erste Probe befand sich in einer Glasdose mit Metalldeckel, der durch den Lack festgekittet war, letzterer war schwer zu entfernen. Als die Entfernung gelang, entwichen Gase. Nach 36 Stunden zeigte sich bei St., der das Öffnen vornahm, ein entzündeter Fleck von 2—3 cm Durchmesser am Handgelenk. Derselbe juckte außerordentlich während einer Woche und verschwand dann. Da wir anfangs annahmen, daß das Gift flüchtig sei, waren wir sehr vorsichtig, nicht mit den Dämpfen in irgend einer Form in Berührung zu kommen. Wir glaubten aber ganz sicher zu sein, daß eine Vergiftung ausgeschlossen sei, wenn der Alkohol von der Lösung des Lackharzes abdestilliert und der Rückstand einige Zeit erhitzt war. Während des Ausschüttelns der Ätherlösung des Lackharzes mit Soda war es schwer, die Hände gänzlich von der Berührung mit der Lösung frei zu halten und wir gaben uns auch keine besondere Mühe, sie vor der Berührung zu bewahren, nur wurden sie stets sorgfältig mit Wasser und Seife gewaschen. Indessen der eine von uns (St.) sollte für die Unachtsamkeit hart bestraft werden. Schon nach kurzer Zeit schwoll das Gesicht so stark an, daß die Augen fast geschlossen waren, und die Schwellung erstreckte sich über die Hände, Arme und Glieder bis zu den Knien. Dabei trat ein höchst unangenehmes Jucken auf, im Gesicht und an den Ohren dagegen ein heftiges Brennen. Die Symptome waren so heftig, daß während mehrerer Tage an Schlafen nicht zu denken war. Nach ungefähr einer Woche war das Gesicht wieder normal. Doch dauerte das Jucken an den Gliedern an und sie blieben mit einem feinen Ausschlag bedeckt. Nach einiger Zeit kamen wir zu der Überzeugung, daß die Unterwäsche ein Nessushemd geworden, etwas von dem Gifte aufgenommen hatte und trotz öfteren Waschens dasselbe zurückhielt.

Im letzten Stadium, ehe der Ausschlag verschwand, erschienen Schuppen.

Keine Besserung oder Linderung wurde erzielt durch Einstreichen mit Zinkoxyd, Alaun, Bleiessig, Bismut. subnitricum, durch Waschungen mit Permanganat, die bei Rhus Toxicodendronvergiftungen benutzt werden, Waschungen mit Borsäurelösung oder mit Borax, Einreiben mit Zinksalbe- oder Bäder.

Dagegen wurde Linderung erzielt, wenn man die Stellen mit Vaselin einrieb und dann mit einem Messer vorsichtig abkratzte oder durch Waschungen mit schwach alkalischen Lösungen ($NaOH$ oder Na_2CO_3) oder im Gesicht durch Umschläge mit gesättigter Borsäurelösung.

Der Direktor der dermatologischen Klinik der Universität, Prof. Jadassohn meinte, daß die übrigen Symptome nicht dafür sprächen, daß das Gift flüchtig sei. Er hat dann in seiner Klinik Versuche mit dem Gifte angestellt, besonders an Kaninchen, die für das Gift sehr empfindlich sind. Das Gift wurde 2—3 Minuten in das Innere des Ohres eingerieben. Wenn giftig, erschien die Entzündung in 1—5 Tagen. Die Haut wurde mit Bläschen bedeckt, in ernsten Fällen trat Nekrose der Hautoberfläche ein. Dies dauerte 2—14 Tage, dann nahm sie allmählich ab.

Die Ergebnisse der Untersuchung auf Giftigkeit waren folgende:

1. Sterilisierter Lack, erhalten durch Einstellen desselben in kochendes Wasser während einer halben Stunde, war giftig.

2. Eine alkoholische Lösung des Lackes wurde destilliert, das Destillat war nicht giftig.

3. Nachdem der Alkohol verjagt war, wurde weiter destilliert. Es ging ein wässeriges Destillat über, dasselbe war auch nicht giftig.

4. Der Destillationsrückstand aber war außerordentlich giftig.

5. Eine mit Lack gefüllte Flasche wurde stark gekühlt, um das Entweichen des Gases beim Öffnen zu verhindern. Zwei kleine Öffnungen wurden in den Kork

gemacht und in diese mit Baumwolle lose verstopfte Glasröhren eingeführt. Diese Glasröhren wurden dem zuvor befeuchteten Ohre des Kaninchens angedrückt und das Gefäß mit der Hand erwärmt. Das austretende Gas war ungiftig.

6. Das Lackharz war (s. oben) von uns durch Petroläther in zwei Anteile getrennt worden, einen petrolätherlöslichen und einen petrolätherunlöslichen. Nur der petrolätherlösliche Anteil war giftig. Er blieb giftig, auch wenn der Verdampfungsrückstand 4 Monate in einer offenen Schale der Luft ausgesetzt blieb.

Ein anderer Anteil des Rückstandes blieb in einer offenen Flasche über den Sommer hin 10 Monate im Laboratorium stehen. Er war auch dann noch giftig.

Dies alles zeigt, daß das Gift nicht flüchtig sein kann. Die Vergiftungen beim Öffnen der Gefäße sind nur so zu erklären, daß kleine Mengen Substanz herausgeschleudert wurden.

Das Gift wirkt noch in außerordentlich geringen Mengen. Es ist, da es mit dem Harze vergesellschaftet ist, sehr schwer von der Haut und den Kleidern zu entfernen. Waschen mit Wasser und Seife genügt nicht. Wäscht man z. B. die Hände, die mit dem Lack in Berührung kamen, mit Wasser und Seife und taucht sie dann in verdünnte NaOH, so treten feine schwarze Punkte und Linien noch reichlich auf. Am besten und sichersten geschieht die Reinigung mit einem Gemisch von gepulverter Seife, Bimstein und Soda und danach mit Seife und Sand.

Das Gift wirkt merkwürdigerweise nicht auf die innere Handfläche, muß aber wegen der möglichen Verschleppung auch dort entfernt werden.

Durch Zufall kam etwas der Benzollösung in das Auge und auf die Hand. Das Auge wurde gründlich mit Benzin und Alkohol gewaschen, die Hand aber über der Sorge um das Auge während 30 Minuten vergessen, worauf sie dann auch gründlich zunächst mit Benzin, dann wie oben gereinigt wurde. Das Auge kam ohne Schädigung davon, die Hand war jedoch nach 36 Stunden geschwollen, juckte beträchtlich während einer Woche und schuppte dann ab.

Um die Giftigkeit der Substanzen zu prüfen, wurde später in der Weise verfahren, daß ein in der Mitte perforiertes Gummipflaster auf den Arm gelegt und etwas der Substanz auf die offene Stelle gebracht und diese dann wieder, um jedes Verschmieren zu verhindern, mit Pflaster bedeckt wurde.

Da, wie alle Versuche zeigten, die Wirkung des Giftes eine ausschließlich lokale ist, so tritt, wenn die Substanz giftig ist, an der betupften Hautstelle Rötung, Jucken und Pustelbildung ein; nie an einer anderen Stelle des Körpers. Wird nach $^1/_2$—1 Stunde das Pflaster entfernt, die Hautstelle mit Petroläther gewaschen, so tritt, wenn die Substanz giftig ist, ungefähr nach 30 Stunden Rötung und Jucken ein, dann erscheinen 2—5 Pusteln. Das Jucken dauert meist nur einige Minuten. Es bildet sich, wenn der Reiz verschwunden ist, eine trockene Haut auf der Stelle.

Es war nicht möglich, das Gift in reinem Zustande zu isolieren. Wir erhielten es stets als gelbbräunliches Öl.

Prof. Jadassohn und seine Assistenten Winckler und Schulz machten 26 Versuche mit von uns isolierten Teilen des petrolätherlöslichen Anteils, denn nur der petrolätherlösliche Anteil ist giftig. Er war von uns durch Ausschütteln der Petrolätherlösung mit Alkohol in zwei Teile getrennt worden. Der alkohollösliche Anteil war giftig, der andere, alkoholunlösliche Anteil war ungiftig. Durch Bleiacetat kann der giftige Anteil wieder geschieden werden. Die Scheidung ist aber nicht quantitativ und dabei unpraktisch.

Pfaff[1]) hat gezeigt, daß das Gift von Rhus Toxicodendron nicht flüchtig ist. Er isolierte das Gift mit Bleiacetat und fand, daß es eine ölige Substanz ist.

Das giftige Prinzip des Japanlackes, das Lackgift, ist mit dem Lackharz so innig verbunden, daß es mittelst Bleiacetat nicht davon zu trennen ist.

Pfaffs Toxicodendrongift war löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol, unlöslich in Wasser, schon 0,005 mg erzeugten heftige Schmerzen auf dem Vorderarm und Schlaflosigkeit. Er beobachtete (ebenso wie Kunkel) eine gewisse Latenz der Wirkung, indem die Symptome erst nach 4—5 Tagen (nach Kunkel nach 2—3 Tagen erscheinen.

Das Gleiche haben wir beim Lackgift beobachtet. Und auch wir erhielten schon mit außerordentlich geringen Spuren heftige Wirkungen.

Wahrscheinlich sind die giftigen Substanzen des Lacks und des Rhus Toxicodendron entweder identisch oder nahe verwandt. Pfaff gibt die Formel seines durch Bleiacetatfällung erhaltenen Bleitoxicodendrols auf $C_{21}H_{30}O_4Pb_6$ an. Er nennt die giftige Substanz Toxicodendrol.

Man könnte die giftige Substanz des Japanlackes dementsprechend Verniciferol nennen. Auch dieser Körper war ein Öl. Aber es ist fraglich, ob wir ihn in reiner Form vor uns hatten. Es war nicht möglich, eine gute Reinigungsmethode zu finden. Immer geben die Produkte noch die Urushinreaktion mit Alkalien. Wir hätten uns trotz der Gefährlichkeit der Substanz der Reinigung derselben gern unterzogen, aber nach all den Vorversuchen war schließlich das Material nahezu verbraucht.

Nun, für die Praxis genügt es zu wissen, daß das Gift nicht flüchtig ist, durch Erwärmen nicht unwirksam wird und nur lokal wirkt, daher rasch und gründlich von den Stellen entfernt werden muß wohin es gelangt. Alle mit Japanlack arbeitenden Personen werden also gut tun, entweder die Hände durch Handschuhe zu schützen oder sie nach jeder Operation gut mit Sand, Bimstein, Soda und Seife zu reinigen, niemals aber mit ihnen andere Körperteile zu berühren. Die außerordentlich heftige Erkrankung des einen von uns war hauptsächlich dadurch verursacht worden, daß das ursprünglich nur an den Händen anhaftende Gift durch Kratzen schließlich über den ganzen Körper verbreitet worden war, in Spuren sogar an der Unterwäsche haften blieb und so immer neue Entzündungen hervorrief. Denn es genügen, wie gesagt. Spuren des Körpers, um die Krankheitserscheinungen hervorzurufen.

Es erübrigt noch einige Worte über die Beziehungen des Lackgiftes zum Cardol zu sagen. Daß die Angabe Kämpfers unrichtig ist, daß der Japanlack mit dem Safte von Anacardium gemischt werde, ist schon oben erwähnt worden. Dann aber hat Buchheim behauptet, daß die Blätter von Rhus Toxicodendron Kardol enthalten.[2])

Nun, die Kardolvergiftung hat in der Tat einige Ähnlichkeit mit der Lackvergiftung. Kardol erzeugt auf der Haut eine erysipelatöse und pustulöse Dermatitis. Gieseler[3]) erhielt durch Auflegen der Fruchtschalen von Anacardium eine papulöse Hautentzündung, die vom Entstehungsorte sich verbreitete und erst in der

[1]) On the active principle of Rhus Toxicodendron and Rh. venenata. Journ. of exper. med. 1897, Vol. II, No. 2, p. 181. (Virchows Jahresber. 1897, I, 397.)

[2]) Auch die Vanillevergiftungen sind ja bekanntlich irrtümlicherweise auf Kardol zurückgeführt worden.

[3]) Dissertation Bonn 1896.

zweiten Woche ausheilte. (Dragendorff und Basiner sagen, die Wirkung sei fast ebenso stark wie die des Cantharidins.) Beim innerlichen Gebrauch sah er keine schädliche Wirkung, Basiner[1]) eine viel schwächere. Kunkel[2]) sagt, daß das Gift von Rhus Toxicodendron (und wohl auch Rhus vernicifera) dem Kardol nahestehe. Es erzeuge auch eine enorm starke Hautentzündung. Auch Fornet (s. oben) vergleicht die Wirkung mit der des Kardols.

Nun stehen ja in der Tat Rhus und Anacardium im System sehr nahe bei einander, und die Möglichkeit ist in der Tat nicht ausgeschlossen, daß der gleiche Körper sowohl in Rhus vernicifera wie in Rhus Toxicodendron und den Anacardium- und Semecarpusarten enthalten ist. Zunächst läßt sich aber noch nichts Abschließendes sagen, da noch bei keinem der Produkte die Reindarstellung der Giftsubstanz gelang. Immer erhielt man nur ölige Produkte, die keine Gewähr für Reinheit boten. Die Ansicht, daß es sich um ein flüchtiges Gift handele, ist jedenfalls jetzt beseitigt. Die flüchtige Toxicodendronsäure von Maisch gehört in das Reich der Fabel.

Unverkennbar ist immerhin die Ähnlichkeit der Wirkung zwischen Lackgift und Kardol, doch konnten wir beim Lackgift, z. B. nicht wie Gieseler beim Kardol, eine Verbreitung vom Entstehungsorte aus beobachten. Die Wirkung blieb immer streng lokalisiert. Die verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Personen[3]) gegenüber dem Gifte scheint andererseits nur bei Rhusarten, nicht beim Kardol, beobachtet zu sein.

Laccase und Lackgummi.

Es wird zwar überall angegeben, daß der Japanlack „Gummi" enthalte und Bertrand hat dies auch durch eine Reihe von Reaktionen wahrscheinlich gemacht. Immerhin mußte der vollgültige Beweis doch noch durch eingehendere Untersuchungen erbracht werden.

Zunächst sei bemerkt, daß es auf keine Weise gelingt das Gummi (Lackgummi) von der Oxydase[4]) (Laccase im engeren Sinne) quantitativ zu trennen. Die Angabe von Korschelt und Yoshida, daß das Enzym durch Kochen der wässerigen Lösung koaguliert werde und ausfalle, ist nicht richtig. Es wird nur inaktiv, aber fällt nicht aus. Auch alle anderen Versuche, das Gummi vom Enzym quantitativ zu trennen, schlugen fehl.[5]) Ja, es war nicht einmal möglich, den einen von den beiden Körpern rein zu erhalten unter Drangabe des zweiten. Wir hatten gehofft, das Gummi dadurch rein zu erhalten, daß wir das Enzym zunächst zerstörten und das Um-

[1]) Dissertation Dorpat 1881.

[2]) Handb. d. Toxikologie II, 982.

[3]) Kunkel berichtet, daß ein Gärtner des botanischen Gartens in Würzburg ungestraft Rhus Toxicodendron anfassen könne, ein anderer aber bei jeder Berührung eine Hautentzündung bekomme. Bei einem Besuche der Heilpflanzenkulturen in Jenalöbnitz sagten mir die Kultivateure, daß die Blätter von Rhus Toxicodendron (dort „Roß" genannt) nur mit Handschuhen gepflückt werden dürfen.

[4]) Bertrand nennt das Gemisch von Gummi und Oxydase Laccase.

[5]) Vgl. Tschirch und Stevens, Pharm. Zentralh. 1905, No. 26.

wandlungsprodukt dann abschieden. Zu dem Zwecke wurde die Substanz mit Eisessig, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure verschiedener Stärke und bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Kocht man z. B. die Substanz eine halbe Stunde mit verdünnter Schwefelsäure und fällt dann mit Alkohol aus, wäscht und trocknet, so gibt das Produkt auch jetzt noch die Pyrrolreaktion (s. unten). Auch die fraktionierte Ausfällung, die von verschiedenen Autoren angegeben wird, und eine gute Trennungsmethode sein soll, führt nicht zum Ziel. Ebensowenig gelingt es durch Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat und Natriumphosphat das Enzym zu entfernen, und auch Alménsche Lösung bewirkt keine Trennung. Endlich wurde auch trockene Wärme (100—160°) angewendet, in der Annahme, daß der Eiweißkörper hierdurch vielleicht in eine unlösliche Verbindung übergeführt werden würde, und schließlich die vorher erhitzte Substanz mit Säure gekocht. Aber stets enthielt der ausgefällte Körper beide Substanzen: Gummi und Stickstoffsubstanz, ungefähr in den gleichen Proportionen wie im Ausgangsmaterial. Es gibt z. Z. keine Methode um das Gummi von dem Enzym zu trennen, und es liegt daher die Vermutung nahe, daß es sich hier um eine Verbindung der beiden Körper und nicht um ein Gemisch handelt.

Der Nachweis des Gummis war also nur auf indirektem Wege zu erbringen.

Der in Alkohol unlösliche Anteil des Japanlacks wurde mit Wasser behandelt und die filtrierte Lösung mit Alkohol gefällt. Die Fällung bildete getrocknet ein weißes Pulver. Dies Pulver — ein Gemisch von Gummi und Enzym — wurde auf dem Wasserbade mit dem Zwölffachen starker Salpetersäure oxydiert, dann das Ganze auf 2 Teile eingedampft und 2 Teile Wasser hinzugefügt. Nach 24 Stunden wurde der weiße kristallinische Niederschlag mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser kristallisiert. Der Schmelzpunkt von 210° stimmt mit dem der Schleimsäure überein.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_8$
C = 34.48	34.278%
H = 4.644	4.796%

Nachdem die Schleimsäure aus dem ersten kristallinischen Bodensatze mit heißem Wasser entfernt war, blieb ein weißes Pulver, unlöslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigsäure, löslich in Salzsäure. Es war dies Calciumoxalat. Die Mutterlauge lieferte nach dem Eindampfen und Behandeln mit Äther Kristalle von Weinsäure die durch ihre Kristallform, durch die Bildung von Weinstein bei

Zusatz von Kaliacetat und den beim Verbrennen sich entwickelnden Karamelgeruch identifiziert wurde.

Nun wurde zur Hydrolyse geschritten.

Das Lackgummi wurde mit 2%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler 8 Stunden erhitzt, dann die Schwefelsäure mit $BaCO_3$ entfernt. Die Lösung wurde unter vermindertem Drucke verdampft. Es blieb ein gelblicher Sirup zurück, der nicht kristallisierte, nicht vergor, Fehling'sche Lösung reduzierte und rechts drehte. Alkohol löste nur einen kleinen Teil. Der Rest löste sich in heißem Alkohol. Mit Phenylhydrazin erhitzt, entstand ein reichlicher gelber Niederschlag, der aus Alkohol umkristallisiert bei 162—164° ohne Gasentwicklung schmolz. Die Kristallnadeln bildeten Drusen. Der Körper war also wohl r-Sorbinazon (Sorbososazon). Die Mutterlauge lieferte Kristalle vom Schmelzpunkt 157°. (Beim Schmelzen entwickelte sich Gas.) Das würde auf r+l-Sorbinazon (Sorbososazon) stimmen.[1])

Nach der Methode von Tollens erhitzt, liefert das Lackgummi Furfurol.

Die Analyse des Gummi-Laccasegemisches ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Mittel
C	= 41.742	41.645	41.693
H	= 6.067	5.581	5.958
N	= 0.630	0.587	0.608
Asche	= 5.180	5.200	5.190

Bertrand fand 0.44 % N in dem „Gummi". Er bestimmte den Stickstoff durch Erhitzen mit Natronkalk und Titrieren des Destillates mit Schwefelsäure. Er nimmt an, daß sich bei der Destillation Ammoniak entwickelt und stellt darnach die Berechnung an. Das ist aber nicht richtig. Wir haben nämlich gefunden, daß sich beim Erhitzen der trockenen Substanz mit festem Alkalihydrat Pyrrol entwickelt.[2])

Es zeigte sich, daß auf die gewöhnliche Art in der Laccase-Gummimischung der Stickstoff nicht nachzuweisen war. Sowohl die Methode Lassaigne wie ihre Modifikation von Kehrer liefern negative Resultate. Erhitzt man die Substanz mit trockenem Ätzkali und bringt über die Mündung des Probierzylinders ein Stückchen rotes Lackmus-

[1]) In der Tabelle der Osazone, die Aloys Müther zusammengestellt hat (Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht, 1903), ist 164° resp. 159° angegeben. Bei 163—164° schmilzt auch l- und d-Erythrososazon, bei 158—160° l-Xylososazon, bei 158—159° Fucososazon, bei 156—159° β-Acrososazon und die Gulososazone, bei 158—160° l-Arabinososazon.

[2]) Pharm. Zentralh. 1905, No. 26.

papier, so färbt sich dieses blau und ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan rot. Das Gas riecht nicht nach Ammoniak, sondern nach Pyrrol. Destilliert man dann eine etwas größere Menge der Substanz mit gepulvertem Ätzkali, so erhält man ein Destillat, das alle Reaktionen des Pyrrols gibt. Wird z. B. die Lösung mit Salzsäure erwärmt und einige Zeit stehen gelassen, so bildet sich ein feiner roter Niederschlag. Phosphormolybdänsäure erzeugt eine gelbe Füllung, die rasch blau wird. Mit verdünnter Schwefelsäure und Chinon bildet sich ein grüner Niederschlag, Chinon allein erzeugt eine violettrote Farbe, Blutlaugensalz einen dunkelgrünen Niederschlag.

Damit ist erwiesen, daß die Substanz mit Kali Pyrrol entwickelt, also Stickstoff enthält.

Man kann den Stickstoff aber auch auf die Weise nachweisen, daß man die Substanz im Verbrennungsrohre im Schiffchen in einem Sauerstoffstrome erhitzt, nachdem vor die Substanz nur Kupferoxyd, aber keine Kupferspirale in die Röhre eingeführt wurde. Legt man einen mit völlig nitratfreier Natronlauge beschickten Kaliapparat vor, so lassen sich die gebildeten Stickstoffsauerstoffverbindungen leicht in der üblichen Weise (mit Diphenylamin, Brucin, Ferrosulfat) nachweisen.

Zinkstaub eignet sich nicht zu dem Nachweis von Stickstoff. Die Gründe sind von uns an anderer Stelle[1]) erörtert worden.

Die Oxydase,[2]) das oxydierende Ferment des Japanlackes, ist noch nicht in reiner Form erhalten worden. Sie teilt dies Schicksal aber mit allen übrigen Enzymen. Denn ein chemisch reines Enzym hat noch niemand in Händen gehabt. Man begnügte sich meist mit sogenannter physiologischer Reinheit. In Japanlack wird das Enzym von einer Gummisubstanz begleitet, von der es, wie wir oben sahen, quantitativ nicht zu trennen ist. Es ist nun bemerkenswert, daß auch bei anderen Enzymen gummiartige Substanzen als Begleiter angetroffen wurden, die von den Enzymen nicht zu trennen waren. So berichteten Bach und Chodat,[3]) daß die von ihnen aus Pflanzen dargestellten Oxydase- und Oxygenase-Präparate stets reichliche Mengen von gummiartigen Substanzen enthielten. Auch Cazeneuve[4]) erhielt die Oxydase des Weines als gummiartige Masse. Ob dies nun daher rührt, daß alle gummiartigen Substanzen wie die Enzyme durch Alkohol fällbar

[1]) Pharm. Zentralh. 1905.

[2]) Ausführliche Darstellung bei Tschirch u. Stevens, Arch. d. Pharm. 1905, S. 535.

[3]) Ber. d. chem. Ges. 1904, S. 36.

[4]) Compt. rendus 124 (1897), 406 u. 781.

sind, also immer beide zugleich ausgefällt werden, oder ob hier wirklich eine Verbindung zwischen Enzym und Gummi vorliegt, muß durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden. Eine Beziehung zwischen der Menge des Enzyms und der des Gummis konnte von uns nicht aufgefunden werden. Die Reaktion auf Guajactinktur tritt bei den einzelnen Objekten in sehr verschiedener Stärke ein. Man hat eher den Eindruck, daß das Enzym eine Beimengung des Gummis ist.

Die pflanzlichen Oxydasen sind in neuerer Zeit zunächst besonders von Bertrand und Bourquelot studiert worden. Bertrand führt die oxydierende Wirkung der Laccase auf ihren Mangangehalt zurück.[1]) Manganarme Laccase wirkt schwach, kann aber durch Zusatz von Mangansalzen (besonders Lactat und Succinat) stark wirksam gemacht werden. Bertrand betrachtet die Oxydasen daher als leicht dissoziierbare Mangan-Eiweißverbindungen, die Mn in Oxydulform enthalten.

Nicht mit der Laccase identisch ist die Oxydase, welche Bertrand[2]) Tyrosinase nennt, und die er und Bourquelot in Pilzen,[3]) im Rübensaft, in den Kartoffeln, Dahlien usw. auffand, und die auch im Tierreich weit verbreitet ist (Gessard, Cotte, Fürth). Ein ähnliches Enzym ist die Önoxydase Tolomeis,[4]) die zuerst Martinaud[5]) und Gouiraud[6]) als die Ursache der Oxydation des Weinfarbstoffes erkannten, und die außer in den Weintrauben,[7]) wohl auch in Äpfeln, Birnen und Pflaumen vorkommt.

Daß Enzyme wohl neben hydrolytischen vornehmlich Oxydasen, beim Trocknen frischer Pflanzenteile in Wirksamkeit treten und nachträgliche postmortale Veränderungen hervorrufen, die sich schon durch den Geruchssinn feststellen lassen, sehen wir bei vielen Drogen. Ich erinnere nur an das Irisrhizom und die Baldrianwurzel,[8]) die beide im frischen Zustande gar nicht, resp. ganz anders riechen wie im getrockneten.

Noch viel merkwürdiger ist nun aber das Enzym des Japanlackes, dessen Wirkung durch Yoshida und Bertrand (s. oben) aufgeklärt wurde.

---

[1]) Cornu, Journ. pharm. et chim. 1899.

[2]) Compt. rendus 122 (1896), 1215 und 123 (1896), 463.

[3]) Compt. rend. soc. biol. 1895.

[4]) Real. Akad. linc. (1896), 5, 52.

[5]) Compt. rendus (1897), 124, 517.

[6]) Compt. rendus (1895), 120, 877.

[7]) Compt. rendus 124, 1335.

[8]) In dieser hat Carles (Journ. pharm. Chim. 1900, 12. 148) eine Oxydase nachgewiesen.

Wir haben den Ergebnissen dieser Autoren nichts Wesentliches hinzuzufügen. Alle Beobachtungen stimmen zu der Deutung, die sie dem Vorgange der Verfärbung und Erhärtung des Lackes geben.

Das von uns erhaltene Gummi-Laccase-Gemisch zeigte folgende Reaktionen:

Guajacharzlösung . .	rasch intensiv blau.
α-Naphtol	nach einiger Zeit blauviolett.
Pyrogallol	gelb, nach einiger Zeit ziegelroter Niederschlag.
Pyrogallol + H_2O_2 . .	bräunlich gelb, kein Niederschlag, auch nicht am folgenden Tage.
Hydrochinon	rötlich gelb, Chinonkristalle.
Hydrochinon + H_2O_2 .	bräunlich gelb.
Jodkali + Stärke . .	rötlich violett, am anderen Tage blau.
Hydroperoxyd	schwache Sauerstoffentwicklung.
Guajacol	keine Reaktion.
Guajacol + H_2O_2 . .	do.
Vanillin-Salzsäure . .	do.
Anilinacetat	do.
Anilinacetat + H_2O_2 .	am folgenden Tage starke Trübung.
Millons Reagens . . .	sehr schwache rötlichgelbe Färbung.

Diese Reaktionen lassen der Vermutung Raum, daß in der Laccase ein Gemisch mehrerer Enzyme vorliegt.

Daß die Laccase beim Erhitzen mit trockenem KOH Pyrrol entwickelt, ist schon oben erwähnt.[1]) Dieser Nachweis ist insofern interessant, als er es wahrscheinlich macht, daß der Körper zu den Eiweißsubstanzen gehört, denn E. Fischer fand bekanntlich unter den Spaltungsprodukten verschiedener Eiweißkörper die Pyrrolidin-2-Karbonsäure, einen Abkömmling des Pyrrols.

Durch Kochen der Lösung, ja schon durch Erwärmen auf 70° wird die Laccase abgetötet. Sie gibt alsdann die Reaktion auf Guajac nicht mehr — wohl aber natürlich noch Pyrrol. Im trockenen Zustande ist die Laccase ziemlich resistent selbst gegen höhere Hitzegrade. Nach zweistündigem Erhitzen auf 100° tritt die Guajacreaktion noch ziemlich stark hervor, nach 5 Minuten war die Farbe tiefblau. Nach zweistündigem Erhitzen auf 120° erreichte die Farbe nach 10 Minuten, nach zweistündigem Erhitzen auf 140° nach 30 Minuten

[1]) Vgl. im übrigen unseren Aufsatz „Über die Gummi-Enzyme" in Pharm. Zentralh. 1905, No. 31.

die gleiche Intensität. Erst nach zweistündigem Erhitzen auf 160° zeigte die Substanz keinerlei Reaktion mehr auf Guajac.

Da die Laccase hier mit Gummi vergesellschaftet vorkam, haben wir auch andere Gummisubstanzen auf Oxydasen untersucht.

Daß Gummi arabicum auf Guajac reagiert, ist seit 1809 bekannt. Eine Oxydase (Laccase) wurde von Struve,[1]) Bertrand und Bourquelot darin nachgewiesen.[2])

1885 hatte Wiesner[3]) darin ein Ferment aufgefunden; das er „Gummiferment" nannte und von dem er allerdings ohne genügende Beweise annahm, daß es imstande sei, die Cellulose in Gummi umzuwandeln. Eine andere Hypothese stellte Beijerink[4]) auf. Er bemerkte, daß die Gummibildung bei dem Pfirsich, der Aprikose, Pflaume und Kirsche durch ein von einem Ascomyceten (Coryneum Beijerinkii) erzeugtes Ferment bewirkt werde. Auch diese Hypothese ist nicht genügend gestützt. Nachdem dann von Hoehnel[5]) gezeigt hatte, daß die Membran der Zellen am Orte der Gummibildung[6]) quantitativ viel zu gering ist, um als ausschließliches Material für die oft enorme Gummibildung gelten zu können, und daß 99% des Gummis auf Rechnung zugeführter Substanzen zu setzen sei, vertrat G. Smith[7]) die Ansicht, daß das Gummi überhaupt nicht aus Cellulose, sondern aus Lävulose und Maltose, den wandernden Zuckerarten, und zwar durch Bakterien (bes. Bacterium Acaciae und B. metarabinicum) gebildet werde. Ob hierbei ein Enzym in Frage kommt, ist nicht erwiesen. Vielleicht ist die im Gummi gefundene Oxydase ein Produkt genannter Bakterien. Daß übrigens nicht nur Gummi arabicum, sondern auch alle anderen pathologischen Gummis (Senegal, Sudan, Kap, Brasil, Chagual, Moringa-, Swietenia-, Feronia-, Amygdalaceen-Gummi) die Guajacreaktion geben, zeigten Wiesner und Bourquelot.

Daß das Enzym vielleicht zur Bildung des pathologischen Gummis, wie sie im arabischen Gummi, dem Amygdalaceengummi u. a. vorliegen, in Beziehung steht, zeigen scheinbar die Fälle, wo Gummischleim in

---

[1]) Lieb. Ann. 163, 160.

[2]) Compt. rend. soc. biolog. 49 (1897)

[3]) Über das Gummiferment, Sitzb. d. Wien. Akad. 1885, und Monatsh. d. Chem. 6 (1885), S. 592.

[4]) Onderzoekingen over de Besmettelijkheid der Gomziekte bij planten, Amsterdam 1884. Bot. Jahresb. 1883/84, S. 18.

[5]) Ber. d. bot. Ges. 1888, S. 156.

[6]) Die anatomischen Verhältnisse der Gummose wurden beim Gummi arabicum von Moeller aufgeklärt.

[7]) Journ. soc. chem. ind. 1904, p. 172.

Form normaler Schleimmembranen von vornherein angelegt wird, wie dies z. B. beim Traganth der Fall ist. Hier konnten wir keine Oxydase nachweisen, denn hier handelt es sich nicht um Umwandlung von Cellulose in Gummi,[1]) wie Wiesner fälschlich annimmt, und auch nicht um Gummibildung aus Zucker.

Ebenso wie der Traganth, der aus herausgepreßten Schleimmembranen besteht, die, wie gesagt, nicht einer nachträglichen Umwandlung von Cellulosemembranen ihre Entstehung verdanken, sondern als Schleimmembranen von vornherein angelegt werden,[2]) verhalten sich nun auch andere Gummischleime gleicher Entstehungsart, wie z. B. der Gummischleim der Schleimepidermen von Linum und Cydonia.

Traganthschleim (auch durch 24stündiges Stehen erhaltener), Leinsamen und Quittensamenschleim gaben auch nach 24 Stunden keine Reaktion mit Guajac, mit Guajac und H_2O_2, mit α-Naphtol oder Pyrogallol, während ein gleichzeitig angestellter Kontrollversuch mit Gummi arabicum schon nach wenigen Minuten deutliche Bläuung und nach 24 Stunden deutliche Blauviolettfärbung der α-Naphtollösung zeigte — allerdings lange nicht so stark, als die Laccase aus Japanlack, die von allen bekannten Oxydasen am stärksten reagiert.

Es ist also auch jetzt noch nicht erwiesen, daß das Enzym, das man im Gummi arabicum und den heimischen Gummis findet, zur Gummibildung in Beziehung steht. Das einzige was sicher ist, ist, daß es in den Gummis vorkommt.

Es ist nun sehr bemerkenswert, daß sich Oxydasen auch in anderen Gummis, soweit es sich nicht um aus Schleimmembranen hervorgegangene handelt, regelmäßig finden.

Wir haben den Nachweis geführt,[3]) daß das Gummi des Ammoniacum, Galbanum, Takamahac, Olibanum, Opopanax, der Asa foetida und Myrrha ebenfalls auf Guajac reagiert, also Oxydasen enthält, und auch die Pyrrolreaktion gibt; allerdings keines der Objekte so stark wie Laccase. Hier kann es sich nicht um ein gummibildendes Enzym handeln, denn die Gummisubstanz der Gummiharze entstammt nach meiner oben vertretenen Ansicht der resinogenen Schicht der Sekretbehälter. Es kann sich hier vielleicht um ein harzbildendes Enzym handeln, denn in der resinogenen Schicht befinden wir uns am Orte der Harzbildung, im Laboratorium der Harzerzeugung.

---

[1]) Wir verweisen auf die Kapitel „Schleimmembran“ in der Angewandten Pflanzenanatomie von Tschirch.

[2]) Angew. Pflanzenanatomie S. 214.

[3]) Pharm. Zentralh. 1905.

In einigen Gummiharzen fanden übrigens bereits Wiesner[1]) — Myrrha, Asa foetida — und Bourquelot[2]) — Myrrha, Bdellium — Enzyme. In Ammoniacum und Gummigutt fand Wiesner kein Enzym. Wir haben es in beiden gefunden. Bei beiden ist die Reaktion allerdings nicht sehr stark. Doch tritt z. B. beim Gummi des Gutti nach 24 Stunden deutliche Bläuung der Guajaclösung ein, beim Ammoniacumgummi sogar schon nach einer halben Stunde. Alle diese Gummiharze, in denen wir Oxydasen fanden, entstammen schizogenen Sekretbehältern. Sie sind Produkte des normalen Stoffwechsels, die durch Anschneiden der Organe einfach ausfließen, also nicht pathologische Produkte wie die Gummiarten.

Wollten wir also der Oxydase in den pathologischen Gummis die Rolle eines Gummibildners zuschreiben, so müßten wir der Oxydase der Gummiharze eine andere Rolle zuerteilen.

Wie schon hieraus ersichtlich, ist die Rolle, welche die Oxydasen bei den Sekreten spielen, noch gänzlich unklar und bedarf weiterer Aufklärung.

Überschaut man die bisher erzielten Ergebnisse, so erhält man den Eindruck, daß Gummi und Oxydase in irgend einer Beziehung zu einander stehen. Es soll daher für die mit gummiartigen Substanzen vergesellschafteten Oxydasen der Name Gummasen (Gummi-Enzyme, Gummi-Oxydasen) benutzt werden. Diese Bezeichnung folgt allerdings nicht den Duclauxschen Nomenklaturregeln, welche zur Benennung der Enzyme den Wortstamm des Namens der katalysierten Substanz mit der Endung ase vorschreiben, denn dann müßten Gummasen solche Oxydasen sein, welche auf Gummi einwirken. Da wir aber über die physiologische Bedeutung der Gummi-Oxydasen noch nichts wissen, auch das gemeinsame Vorkommen von gummiartigen Substanzen und Oxydasen nur konstatieren[3]) aber nicht deuten können, so mögen diese Enzyme vorläufig den wenigstens über ihr Vorkommen orientierenden Namen Gummasen erhalten.

---

[1]) A. a. O. Die von Wiesner zum Nachweis des Enzyms vorgeschlagene Orcinreaktion ist unbrauchbar. Sie hat mit dem Enzym nichts zu tun.

[2]) Rép. de pharm 1897, S. 136. Vgl. ferner Etude sur les altérations des médicaments par oxydation. Congr. intern. de médicine Paris 1900, und Sur l'origine de la coloration de certaines gommes. Journ. pharm. 1897, S. 164. Auch Mem. Soc. biolog. 1897, 25.

[3]) Gummiartige Substanzen als Begleiter von Oxydasen wurden auch von Bach und Chodat, Cazeneuve u. a. (s. oben) beobachtet.

H. Glucoresine.

Eine sehr eigenartige Gruppe von Harzen bilden die Glucoresine, welche in den Convolvulaceenwurzeln vorkommen. Ich habe diese Klasse mit dem Namen Glucoresine belegt, da sie bei der Hydrolyse Zucker liefern, also glykosidischen Charakter besitzen.

Derartige Glucoresine sind nachgewiesen in

1. den Tubera Jalapae von Ipomoea Purga Hayne,
2. den Stipites Jalapae von Ipomoea Orizabensis Ledanois,
3. der Turpethwurzel von Ip. Turpethum R. Br.,
4. der Tampicowurzel von Ipomoea simulans Hanb.,
5. der Brasilianischen Jalape von Ip. operculata Mart.,
6. der Scammoniumwurzel und dem Scammonium von Convolvulus Scammonia L.

Die Glucoresine der Convolvulaceen sind untereinander verwandt.

Das Jalapenharz ist viel untersucht worden, zuerst wohl von Cadet de Gassicourt,[1] dann von Trommsdorff,[2] Goebel,[3] Hume, Dulk, Schweinsberg, Stolze, Buchner uud Herberger.[4]) Die letzteren gaben dem daraus isolierten Glucoresine den Namen Jalapin. Sie betrachteten es als den basischen Teil des Salzes einer Harzsäure. Dann studierten den Körper Widnmann,[5] Köhler und Zwicke[6] und Kayser,[7] der das Glycosid (1844) relativ rein erhielt und ihm den Namen Rhodeoretin und die Formel $C_{21}H_{35}O_{10}$ gab. Laurent[8] änderte die Formel in $C_{24}H_{40}O_{12}$, Kayser erkannte die Glykosidnatur der Substanz, denn er erhielt beim Erhitzen mit Salzsäure neben Rhodeoretinol einen Zucker. Beim Behandeln mit Basen erhielt er die Säure Hydrorhodeoretin ($C_{21}H_{35}O_{10} \cdot H_2O$) Sandrock[9] betrachtet dagegen das Jalapin als ein Gemisch zweier Harze.

Am ausführlichsten untersuchte W. Mayer[10] den Körper. Er taufte das Jalapin (Buchner und Herberger) in Convolvulin um und nannte das Glucoresin der Ipomoea orizabensis (das Orizabin) nun Jalapin. Das hat viel Konfusion hervorgerufen, die dadurch nicht gehoben wurde, daß Maisch[11] und Flückiger[12] dem

---

[1]) Journ. ph. chim. III.

[2]) N. Journ. f. Pharm., 25, S. 193.

[3]) Buchn. Rep. 9, S. 83.

[4]) Buchn. Rep. 37, S. 203 (1831) die Bezeichnung Jalappin wurde übrigens zuerst von Hume gebraucht.

[5]) Buchn. Rep. 1836, S. 220, Arch. Ph. 1837, S. 212.

[6]) N. Jahrb. d. Ph. 32 u. N. Rep. Pharm. 18, S. 450. Auch Zwicke, Die wirks. Bestandt. d. Convolvulaceen, Convolvulin und Jalapin usw. Halle 1869.

[7]) Lieb. Ann. 51, S. 81.

[8]) Compt. rend. 35 p. 379.

[9]) Arch. d. Pharm. 2, 64, S. 160.

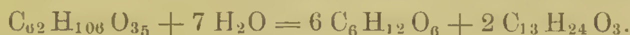
[10]) Lieb. Ann. 83, S. 121 u. 92, S. 125, 95, S. 132.

[11]) Am. Journ. ph. 1887, p. 321.

[12]) Pharmakognosie S. 433.

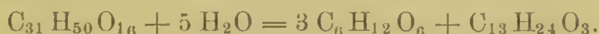
Convolvulin den Namen Jalapurgin beilegten, um den Namen Jalapin dem Orizabin zu erhalten.

Mayer gab dem Convolvulin zuerst die Formel $C_{36}H_{60}O_{18}$, dann $C_{31}H_{50}O_{16}$. Er meint, daß dasselbe durch Basen in amorphe Convolvulinsäure ($C_{62}H_{106}O_{35}$) übergehe. Diese Convolvulinsäure ist eine zweibasische Säure, die durch verd. Mineralsäuren oder Emulsin in Zucker oder Convolvulinolsäure ($C_{13}H_{24}O_3$) zerfällt.



$$C_{62}H_{106}O_{35} + 7\,H_2O = 6\,C_6H_{12}O_6 + 2\,C_{13}H_{24}O_3.$$

Auch das Convolvulin wird durch Säuren in Zucker und Convolvulinolsäure gespalten (Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung).



$$C_{31}H_{50}O_{16} + 5\,H_2O = 3\,C_6H_{12}O_6 + C_{13}H_{24}O_3.$$

Die Convolvulinolsäure bildet ein kristallisiertes Barytsalz und kristallisiert selbst mit $^1/_2$ Mol. $H_2O : (C_{13}H_{24}O_3)_2 \cdot H_2O$. Diese bei 39° schmelzende Substanz nennt Mayer Convolvulinol.

Behandeln mit starker Salpetersäure bildet aus Convolvulin Oxalsäure, Kohlensäure und Sebacinsäure (Ipomsäure).

Dann hat sich Spirgatis[1]) mit den Jalapenharzen beschäftigt. Er vertritt die Ansicht, daß das Turpethin (das Harz der Turpithwurzel), wie Convolvulin, Jalapin, Scammonin zu den gepaarten Zuckerverbindungen gehöre. Es ist aber mit den genannten Verbindungen nicht identisch, sondern nur isomer. Allen 4 kommt die Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$ zu. Bei der Spaltung des Turpethins entsteht neben Zucker Turpetholsäure ($C_{32}H_{32}O_8$). Später (1870) fand Spirgatis, daß Turpethin identisch ist mit Jalapin (Mayer) = Orizabin (Flückiger), dem Mayer die Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$ gibt und das er als Homologes des Convolvulins betrachtet. Auch die Spaltungsprodukte des Jalapins: Jalapinsäure, Jalapinol und Jalapinolsäure sollen nach Mayer Homologe der entsprechenden Spaltungsprodukte des Convolvulins sein. Jalapin dreht stärker links als Convolvulin.

Das Harz der Tampicojalape (von Ipomoea simulans) untersuchte Spirgatis.[2]) Er nennt es Tampicin und beschreibt die Bildung der Tampicinsäure, Tampicolsäure und des Tampicols. Er gibt dem Tampicin die Formel $C_{34}H_{54}O_{14}$ und hält es nicht für identisch mit dem Convolvulin. Es dürfte nach Flückiger Orizabin (Jalapin Mayer) sein.

Das Scammonin (aus dem Harze von Convolvulus Scammonia) hält auch Spirgatis[3]) für identisch mit dem Jalapin (Mayer).

Später haben dann Samelson[4]) und Poleck[5]) (mit Grützner und Langer) das Glucoresin der Stipites Jalapae d. h. das Jalapin Mayer weiter studiert. Sie bestätigten die Identität von Jalapin und Scammonin und fanden das Harz nach der Formel $C_{34}H_{56}C_{16}$ zusammengesetzt. Der Prozentgehalt stellt sich nach den Analysen der einzelnen Autoren für das Jalapin wie folgt:

[1]) Gel. Anz. d. bayr. Akad. 1858 (N. Rep. d. Pharm. VII, 9) und ebenda 1864 (N. Rep. d. Pharm. XIII, 97). Lieb. Ann. 116, S. 289 u. 139 (1866) S. 43.

[2]) Münch. Akad. 1870, N. Rep. 19 (1870) S. 452.

[3]) Lieb. Ann. 116, S. 289 und 139, S. 41.

[4]) Über das Jalapin und dessen Spaltungsprodukte durch verdünnte Salzsäure. Dissertat. Breslau 1883.

[5]) Über das Jalapin, das Glykosid der Stipit. Jalap. Zeitschrift öster. Apoth. Ver. 1892, S. 391.

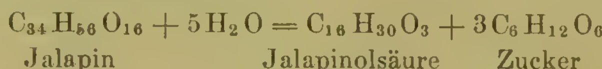
Grützner	Samelson	Mayer	Langer	Spirgatis (Scammonin)	Berechnet für $C_{34}H_{56}O_{16}$
C = 56.44	56.56	56.52	56.29	56.50	56.67%
H = 7.79	7.85	8.19	7.89	7.97	7.78%

Die Bildung der zweibasischen Jalapinsäure ($C_{17}H_{30}O_9$) aus dem Jalapin soll durch Aufnahme von Wasser erfolgen:



$$C_{34}H_{56}O_{16} + 2H_2O = 2C_{17}H_{30}O_9;$$

die Spaltung nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Jalapin}}{C_{34}H_{56}O_{16}} + 5H_2O = \underset{\text{Jalapinolsäure}}{C_{16}H_{30}O_3} + \underset{\text{Zucker}}{3C_6H_{12}O_6}$$

Die Oxydation des Jalapins mit Salpetersäure lieferte CO_2, Isobuttersäure und Ipomsäure, mit Permanganat Oxalsäure, Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure. Die Diskussion zwischen Spirgatis und Poleck[1]) trug zur Klärung nichts bei.

Dagegen erhielt Taverne[2]) beim Studium des Convolvulins einige interessante Resultate. Er bekam bei der Hydrolyse mit Barytwasser Methyl-Äthylessigsäure, Glucose und Convolvulinolsäure. Letztere erwies sich als eine Oxypentadecylsäure der Formel $C_{15}H_{30}O_3 = (C_2H_5)\,CH_3\,CH \cdot CH\,(OH)\,C_9H_{18} \cdot COOH$. Dem Convolvulin gibt er die Formel $C_{32}H_{62}O_{16}$. Das Convolvulinol ist wohl unreine Oxypentadecylsäure, die Convolvulinolsäure (Krafft und Mayer) ist mit Oxypentadecylsäure identisch.

Kromer[3]) bestätigte, daß Jalapin (Orizabin) nicht nur aus der Orizabawurzel, sondern auch aus dem Scammonium gewonnen werden kann, also Scammonin und Jalapin identisch sind. Er zeigte, daß bei der Einwirkung von Basen auf die Convolvulaceenglycoside nicht nur die betreffenden Glycosidsäuren, sondern außerdem mit Wasserdämpfen flüchtige und nicht flüchtige Säuren entstehen, die keinen glycosidischen Charakter besitzen.

Das Jalapin aus Rad. orizabensis lieferte bei der Behandlung mit Basen: Jalapinsäure und daneben Methyläthylessigsäure, Methylcrotonsäure (Tiglinsäure) und eine in Äther lösliche Tetraoxydecylsäure ($C_{10}H_{20}O_6$), sowie Spuren von Ameisensäure.

Das Turpethin (aus Turpethwurzel) gab hierbei Turpethinsäure und daneben Methylcrotonsäure, Spuren von Ameisensäure, Methyläthylessigsäure (?) und eine in Äther lösliche einbasische Säure ($C_{10}H_{18}O_4$).

Das Convolvulin zersetzte sich in Convolvulinsäure Methyläthylessigsäure und eine nicht näher untersuchte ätherlösliche Säure.

Jalapinsäure, Turpethinsäure und Convolvulinsäure sind in Äther unlöslich und besitzen gleiche prozentische Zusammensetzung, unterscheiden sich aber durch ihr optisches Verhalten und die bei der Hydrolyse entstehenden Fettsäuren. Alle Glycosidsäuren geben bei der Hydrolyse Säuren der Fettreihe und Kohlenhydrate — aber keine mit Wasserdampf flüchtigen Substanzen.

Kromer[4]) zeigte dann, daß beim Erhitzen des Jalapins mit Barythydrat wahrscheinlich zunächst nur Methyläthylessigsäure $[(C_2H_5)\,CH(CH_3) \cdot COOH]$ entsteht.

[1]) Arch. Pharm. 1894. S. 241, 315 und 482.

[2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 1894, 262. Rec. trav. chim. Pays Bas. 13, 187.

[3]) Vgl. chem. Unters. einiger Convolvulaceenharze. Zeitschr. d. österr. Apoth. Ver. 1895. S. 418. Vgl. auch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1892—1894.

[4]) Über die Bildung von α-Methyl-β-Oxybuttersäure bei der Einwirkung von Barythydrat auf Jalapin. Arch. Ph. 1901, S. 373.

Aus dieser entsteht durch überschüssiges Barythydrat die α-Methyl-β-Oxybuttersäure [$CH_3 \cdot CH(OH)CH(CH_3)COOOH$], die durch Erhitzen in H_2O und Tiglinsäure ($CH_3 \cdot CH = C(CH_3)COOH$] zerfällt.

Kromer[1]) faßt das Jalapin auf als den d-Methyläthylessigsäureester der Jalapinsäure (Glycosido-Jalapinolsäure). Also als Tri-d-Methyläthylacetyl-Glycosido-Jalapinolsäureester = $C_{34}H_{63}(C_5H_9O)_3O_{20}$.

Hoehnel[2]) untersuchte das Convolvulin der Tub. Jalapae. Er gibt ihm die Formel $C_{54}H_{96}O_{27}$. Beim Behandeln mit Basen erhielt er drei Säuren: Die Convolvulinsäure ($C_{45}H_{80}O_{28}$), dann die Glycosidsäure, Purginsäure ($C_{25}H_{46}O_{12}$) und endlich Methyläthylessigsäure. Die Purginsäure lieferte bei der Hydrolyse neben einer Hexose eine Decylensäure ($C_{10}H_{18}O_2$) und Oxylaurinsäure = $C_{11}H_{22}(OH)(COOH)$. Die Convolvulinsäure zerfällt in Zucker und eine Oxyfettsäure (wohl Oxypentadecylsäure = $C_{14}H_{28}(OH)COOH$) und zwar nach folgender Gleichung: $C_{45}H_{80}O_{28} + 5H_2O = 5C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{30}O_3$. Die Entstehung von Convolvulinol (Mayer) wurde hierbei nicht beobachtet. Die Oxydation der Oxyfettsäure $C_{15}H_{30}O_3$ lieferte Ipomsäure und eine Valeriansäure (wahrscheinlich Methyläthylessigsäure).

Kromer[3]) hält die Purginsäure Höhnels für ein unreines Gemenge von α-Methyl-β-Oxybuttersäure mit deren Anhydrid.

Aus dem ätherlöslichen Teile des Turpethharzes, dem Turpethin, erhielten Votocek und Kastner[4]) bei der Hydrolyse Rhamnose neben wenig Dextrose, es gehört also zu der Convolvulingruppe, deren Glieder bei der Hydrolyse eine Fettsäure, eine Methylpentose und eine Hexose liefern.

Die Frage ist also noch nicht abgeklärt. Wie es scheint, gibt es bei den Glucoresinen der Convolvulaceen drei (oder zwei) verschiedene Verbindungen.

1. Convolvulin (W. Mayer) = Jalapin (Buchner u. Herberger) = Rhodeoretin (Kayser) = Jalapurgin (Maisch u. Flückiger) in der offiz. Tubera Jalapae (von Ipomoea Purga) und wohl auch in der brasilian. Jalape.

2. Jalapin (W. Mayer) = Orizabin (Flückiger) = Scammonin (Spirgatis) und wohl auch = Tampicin (Spirgatis) in den Stipites Jalapae (von Ipomoea Orizabensis), dem Scammonium (von Convolvulus Scammonia) und der Tampicojalape (von Ipomoea simulans).

3. Turpethin (Kromer) in der Turpithwurzel (von Ipomoea Turpethum), vielleicht mit Jalapin oder Convolvulin identisch.

I. Lactoresine.

Unter dem Namen Lactoresine sollen alle die Sekrete begriffen werden, die echten Milchröhren entstammen, also als Milchsaftprodukte

[1]) Arch. Ph. 1901, S. 384.
[2]) Über d. Convolvulin, Arch. d. Ph. 1886, S. 647.
[3]) Arch. Ph. 1901, S. 389.
[4]) Chem. Zeit. 30. S. 20.

zu betrachten sind. Sie sollen hier zu den Harzen im weiteren Sinne gestellt werden, obwohl sie eigentlich eine besondere Gruppe bilden. Da sie aber oft harzartige Substanzen enthalten, mögen sie hier angereiht werden.

Der Milchsaft (latex)[1]) ist eine Emulsion, deren weiße Farbe wie bei der Milch von zahlreichen, sehr kleinen weichen nach Preyer von Eiweiß umhüllten (?) Tröpfchen oder Kügelchen herrührt, die in der Flüssigkeit verteilt sind. Aus diesen Kügelchen geht der Kautschuk hervor. Ob es sich hierbei wirklich um eine Polymerisation handelt, wie Weber[2]) will, betrachte ich als noch nicht erwiesen, aber für möglich. Jedenfalls muß (ähnlich wie bei der Milch und bei einer Ölemulsion der Apotheker) in dem Milchsafte ein Körper vorhanden sein, der die Emulgierung bewirkt. Es handelt sich bei den meisten Milchsäften wohl um einen Eiweißkörper — ein solcher wurde z. B. bei der Balata von mir direkt nachgewiesen —, der bei einigen von einem Enzym begleitet sein dürfte. Green[3]) fand in einer großen Zahl von Milchsäften, z. B. in dem von Manihot Glaziovii, Parameria glandulifera, einen dem Pepton ähnlichen Eiweißkörper, der durch Pepsinwirkung in Pepton übergeht, bei Manihot auch ein Globulin. Ähnlich wie bei der Milch kann man auch bei den Milchsäften durch Zusatz gewisser Substanzen (s. weiter unten) Gerinnen oder Koagulation, d. h. ein Zusammenfließen der kleinen Tröpfchen und damit eine käsige Abscheidung der Gutta hervorrufen. Der die Emulgierung bewirkende Körper wird durch einen solchen Zusatz offenbar verändert. Er kann seine emulgierende Wirkung nicht mehr ausüben und es erfolgt nunmehr eine Scheidung in eine weiche käsige, sich abscheidende Masse und ein mehr oder weniger trübes Serum (Molken), das neben Salzen die wasserlöslichen Bestandteile des Milchsaftes, z. B. die Eiweißkörper und Enzyme, enthält.

Theoretisch erscheinen daher alle Verfahren, die eine Koagulation durch Zusatz von koagulierenden Substanzen und eine Abtrennung des Serums bewirken, als rationeller wie jene, die entweder die Koagulation allein durch die Luft oder durch Aufgießen der Milch auf Spatel und Erhitzen über koagulierendem Rauche hervorrufen. Denn bei letzterem Verfahren bleiben in dem Endprodukte eine Anzahl von Substanzen, z. B. Eiweißkörper, erhalten, die den Wert des Endproduktes keineswegs erhöhen, sondern eher herabzusetzen geeignet sind.

[1]) Auch in der deutschen Literatur wird ganz überflüssigerweise der Ausdruck Latex jetzt viel gebraucht.

[2]) Vergl. bes. C. O. Weber, Gummizeit., 1902. Ber. d. chem. Ges. 1903

[3]) Proc. Roy. Soc. 40, p. 28, Jahresb. d. Chem. 1886, S. 1803.

Bei der Kautschukdarstellung werden alle Verfahren benutzt: Koagulation durch die Luft, durch Rauch, durch Zusätze von Pflanzensäften oder Chemikalien, bei der Guttaperchadarstellung wird, wie es scheint, niemals ein künstliches Koagulationsmittel benutzt; man läßt den Saft an der Luft eintrocknen und knetet ihn dann mit Wasser durch.

Schon oben habe ich ausgeführt, daß C. O. Weber[1]) auf Grund von Versuchen, die er in Kolumbien an frischer Milch von Castilloa elastica anstellte, zu der Ansicht gekommen war, daß die Gutta im frischen Milchsaft die Konsistenz eines dünnen Öles besitze und daß Kautschuk aus diesem erst durch Polymerisation entstehe. Er meint, daß die Koagulation des Milchsaftes lediglich darauf zurückzuführen sei, daß das beigemengte Eiweiß koaguliere und die Kautschukkügelchen mit sich reiße. Dieser Behauptung traten de Jong und Tromp de Haas[2]) entgegen. Sie erhielten an mit Alkohol niedergeschlagenem Kautschuk nicht die Lassaignesche Stickstoffraktion,[3]) leugnen also die Koagulation des Eiweiß und das Mitreißen des Kautschuks, und sind der Ansicht, daß der Kautschuk (die Gutta) als solche in dem Milchsafte vorgebildet sei. Das erscheint auch mir das wahrscheinlichere.

Die Milchröhren der Guttapercha und Kautschuk liefernden Pflanzen habe ich vornehmlich an Material, das ich aus Indien mitgebracht hatte, mit den Herren Otto Chimani und Dehmel studiert.[4])

Die Kautschuk liefernden Pflanzen (Euphorbiaceen, Artocarpeen, Asclepiadaceen, Apocyneen) besitzen verzweigte, bisweilen segmentierte Milchröhren mit geraden Querwänden, die keine Anastomosen zu bilden scheinen. Es sind also ungegliederte Milchröhren.[5])

Die die Guttapercha liefernden Pflanzen (Sapotaceen) haben auch ungegliederte aber segmentierte Milchröhren, (De Bary, Tschirch, Oesterle, Chimani, Vesque, Solereder), die Querwände stehen

[1]) Ber. d. chem. Ges. 36 (1903), S. 3108 und Reise nach einer Kautschukplantage in Columbien. Dresden 1902.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 37 (1904). S. 3298.

[3]) Ich habe gezeigt, daß es stickstoffhaltige Substanzen gibt, die die Lassaignesche Reaktion nicht geben (Tschirch u. Stevens, Gummienzyme Pharm. Centralh. 1905).

[4]) O. Chimani, Unters. über Bau und Anordnung der Milchröhren unter besonderer Berücksichtigung d. Guttapercha u. Kautschuk liefernden Pflanzen, Dissert. Bern 1895. (Auch bot. Zentralbl. 61 (1895).) Dehmel, Beitr. z. Kenntn. d. Milchsaftbehälter, Dissert. Erlangen 1889.

[5]) Tschirch, Angew. Pflanzenanatomie, S. 526.

jedoch hier oft schief und die keulenförmigen Enden sind z. T. nebeneinander verschoben. Doch kommt, wie neuere Untersuchungen (Lewschine, Rempel, Charlier) gezeigt haben, wohl auch Resorption sowohl an den Quer- wie an den Längswänden vor, sodaß man die Milchröhren der Sapotaceen eigentlich auch, wenigstens bedingt, zu den gegliederten rechnen müßte. Sie bilden eine Mittelform.[1]) Bei den Anastomosen ist die trennende Wand jedenfalls sehr dünn.

Die Milchröhren finden sich sowohl in der primären und sekundären Rinde, als auch im Marke. Im übrigen vgl. den botanischen Teil dieses Buches.

Über die Zusammensetzung der Milchsäfte ist nicht viel bekannt.

Faraday[2]) fand in einem Milchsafte aus Südamerika: Kautschuk 31.7%, Wachs und Bitterstoff 7.13%, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Substanzen 2.9%, gelöstes Eiweiß 1.9%, Wasser, Essigsäure, Salze 56,37%.

Adriani[3]) untersuchte den frischen Milchsaft von Ficus elastica. Er fand in dem aus der Endknospe ausfließenden Milchsafte: Kautschuk 9.57%, Harz in Alkohol löslich, in Äther unlöslich 1.58%, Magnesiasalz einer organischen Säure 0.36%, in Wasser lösliche Substanz 2.18%, Dextrin, Kalk- und Natronsalze Spuren. Wasser 82.3%.

Wiesner[4]) fand in den Milchsäften von Euphorbia Cyparissias L. und Eu. platyphylla L.: Wasser 72.13 resp. 77.22%, Harz 15.72 resp. 8.12%, Gummi 3.64 resp. 2.15%, Kautschuk 2.73 resp. 0.73%. Daneben fand er dann ätherisches Öl, fettes Öl, Weinsäure, Apfelsäure und ein Chromogen.

Henke[5]) untersuchte den Milchsaft von 21 Euphorbia-Arten. Er fand in allen Euphorbien Calciummalat, Stärke und kautschukähnliche Körper.

Der Gehalt der Kautschukmilchsäfte an reinem Kautschuk oder Gutta ist sehr verschieden. Der Milchsaft von Hevea brasiliensis enthält zirka 32%[6]) (neben Eiweißstoffen), nach Girard[7]) zirka 42.6%; der Milchsaft von Castilloa 32.3%, von Hancornia 31.6%, von Ficus elastica 17.3% „Kautschuk".

---

[1]) De Bary, Anatomie 1877, Vesque, Ann. Sc. nat. 7 ser. I 1885. Oesterle. Pharmakognost. Stud. über d. Guttapercha, Dissert. Bern 1893. Charlier, Contribution à l'étude anatomique des plantes à Gutta-Percha et d'autres Sapotacées. Thèse Paris 1905 (dort die Literatur) ferner Lewschine, Matér. pour la connaiss. exacte de Palaquium Gutta et P. Treubii. Dissertat. Moskau 1894 (russisch), Rempel, Payena Leerii et sa gutta-percha, Dissert. Moskau 1898 (russisch), Holle. Über d. anatom. Bau d. Blattes in d. Fam. der Sapotaceen, Dissert. Erlangen 1892. Vgl. ferner den botan. Teil dieses Buches.

[2]) Quat. Journ. of science XI. nach Wiesner, Rohstoffe.

[3]) Verh. over de Guttap. en Caoutschouc, Utrecht 1850.

[4]) Rohstoffe S. 367.

[5]) Arch. d. Pharm. 24, S. 229.

[6]) Semler, Trop. Agrikultur, Warburg, Tropenpfl. II (1898), S. 303.

[7]) Chem. Zentralbl. 1898, S. 986.

Lascelles-Scolt[1]) fand in einem Milchsaft unbekannter Herkunft: Kautschuk 37.13%, Albumin 2.71, Harz 3.44, Zucker 4.17, Mineralstoffe 0.23%, Wasser 53.32%.

Eine vortreffliche Übersicht über die Chemie der Milchsäfte findet sich in Czapeks Biochemie.

Ditmar[2]) resumiert: „Die qualitative und quantitative chemische Zusammensetzung des Latex in den Milchröhren ist bei der gleichen Sorte, je nach der Höhe des Latex vom Boden, nach dem Alter der Pflanze, nach der Jahreszeit, der Bodenbeschaffenheit und dem Klima verschieden. Sie wechselt auch für verschiedene Sorten unter den gleichen Lebensbedingungen."

Die periodische Literatur über Guttapercha und Kautschuk ist auf S. 57 zitiert.

a) Guttaperchagruppe.

Meist Sapotaceenmilchsäfte, die neben — oft — kristallinischen, „Harz"-Substanzen vornehmlich einen Kohlenwasserstoff, den ich Getah-Gutta genannt habe, enthalten.

1. Guttapercha.

a) Sumatranische Guttapercha.

Die Guttapercha[3]) — getah pertcha[4]) — ist nach Burcks Ermittelungen der Milchsaft von indischen Sapotaceen der Gattungen Palaquium und Payena, besonders von Palaquium oblongifolium (Isonandra Gutta var. oblongifolia de Vr., Dichopsis oblongifolia Burck) P. borneense Burck, P. Treubii Burck, P. Treubii var. parvifolium Burck u. and.[5]) sowie Payena Leerii (Keratophorus Leerii Hask.) u. and. Payenaarten.

---

[1]) India Rubber Journ. V (1889).

[2]) Gummizeit. 1905, S. 930.

[3]) Semler schreibt (wie mir scheint ohne Grund) das Guttapercha.

[4]) Vgl. bes. die vortreffliche Arbeit Obachs, cantor lectures on Guttapercha, Soc. for the encouragem. of arts etc. London 1898, dort die gesamte Literatur, dann Hoffer, Kautsch. und Guttapercha, Wien 1892; Clouth, Gummi, Guttapercha und Balata; Adriani, Verhandl. over de Guttapercha en Caoutschouc, Utrecht 1850. Grélot, Orig. bot. des Caoutschoucs et de la Guttapercha Thèse Paris 1899. Jumelle, Les plantes à Caoutschouc et à Gutta. Paris 1903 und Les plant. à caoutsch. et à gutta dans les colonies franç. Paris 1898.

[5]) Aufzählung in Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen S. 204. Vgl. besonders Burck, sur exploration dans les Padangsche Bovenlanden à la recherche des espèces d'arbres qui produisent la Guttapercha. Saigon 1885 und Sur les Sapotacées des indes neerlandaises etc. Ann. jard. bot. de Buitenz. 1886, V. mit 10 Taf.; Beauvisage, Contrib. à l'étude des origines botaniques de la Guttapercha. Bull. mens. Soc. bot. Lyon 1884.

Die Milchschläuche zeigen folgende Weite:

Payena Leerii	2 mm	dicke Zweigstücke	20—32.5	μ
„ suring.	1.5 mm	„	20—25	„
„ rubro-ped.	3.5 mm	„	12.5—15	„
Palaquium Gutta	4.5 mm	„	12.6—39	„
„ oblongifol.	4 mm	„	22.5—45	„
„ borneense	4.5 mm	„	25—50, 20—25 5— 7.5	„
„ Treubii	5 mm	„	25—40	„
„ argentat.	9 mm	„	22.5—37.5	„
Bassia firma	4.5 mm	„	22.5—30	„
Palaquium rostratum	4.5 mm	„	20—25, 17.5 : 50	„
Achras Sapota	3 mm	„	35—50	„
Mimusops Balata	6—9 mm	„	32.5—34.5	„
Sideroxylon Urbani	2 mm	„	25—30	„ [1]

Über Bau und Verteilung der Milchröhren bei den Sapotaceen vgl. Chimani,[2] Oesterle[3]) und den botanischen Teil dieses Buches.

Getah (Getta, Gittah, Gutta) bedeutet im Malaiischen „Milchsaft“ wie minjak Öl oder Fett und dammar Harz. Es ist also wie diese ein Kollektivbegriff. Percha ist ein alter Name für Sumatra.

Über die Gewinnung der Guttapercha äußerte ich mich in den Indischen Heil- und Nutzpflanzen[4]) folgendermaßen:

„Während bei der Kautschukgewinnung der Baum erhalten bleibt, wird er bei der Guttaperchaproduktion geopfert.

Um Getah zu sammeln, ziehen die Eingeborenen Sumatras — meist sind es nur die ärmsten Leute, denn ein Baum trägt nur 20 Cent ein! — in Gruppen zu 3—4 in den Wald, oft in Begleitung Eines, der im stande ist, die Dryaden der zu fällenden Bäume zu „beschwören“. Da man in dem dichten Laubdache nur schwer die Blätter und Blüten erkennen und diagnostizieren kann und es eine mühevolle Arbeit wäre, den Baum so weit von Schlingpflanzen zu befreien, daß man Gattung und Art bestimmen kann, so pflegen die Inländer, wenn sie einen Baum für einen guten „Njatu“ halten, nur die Rinde zu ritzen, den ausfließenden Saft zwischen den Fingern auf seine Güte, besonders seine Duktilität zu prüfen und Rinde und Holz des

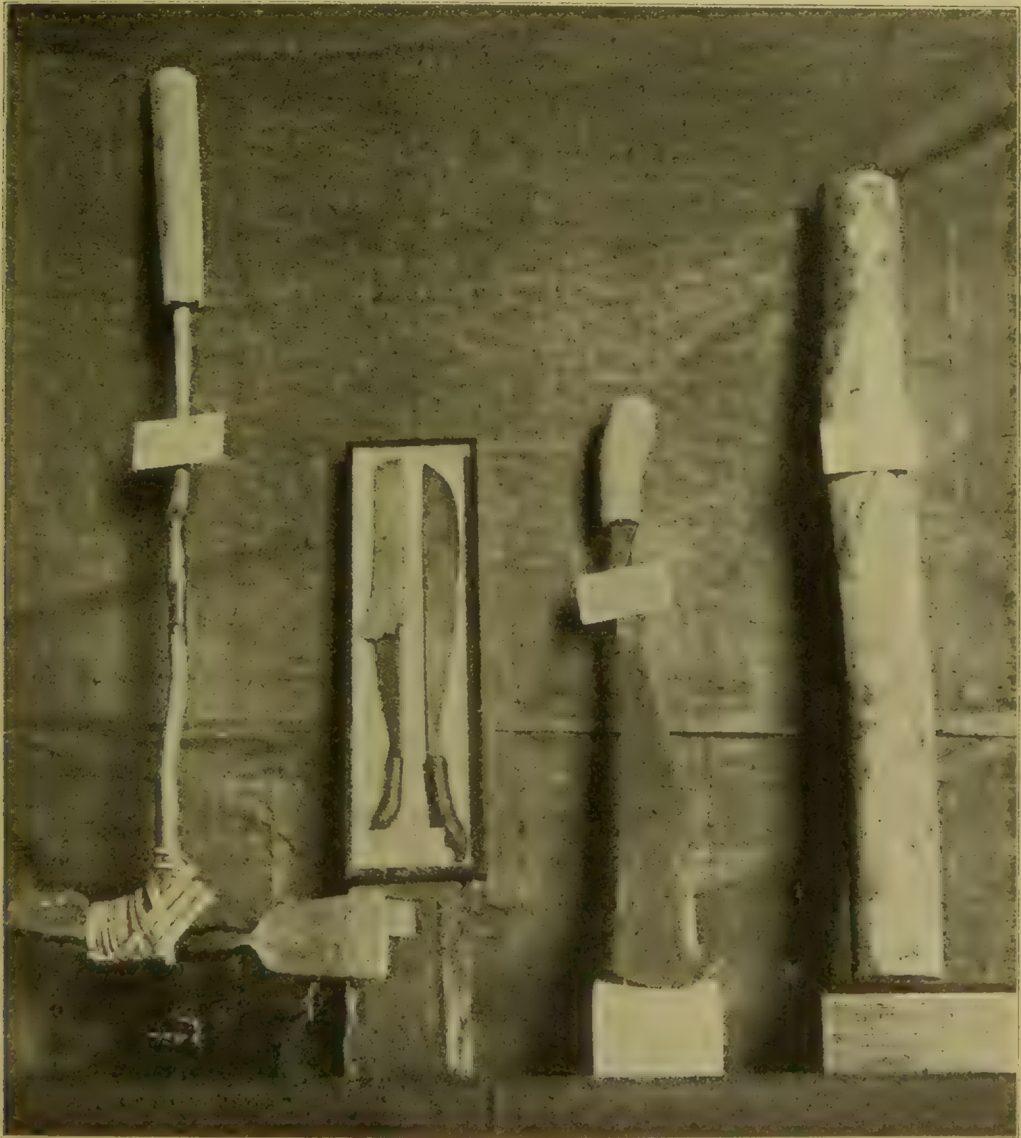
[1]) Nach Messungen, die Chimani in meinem Institut durchgeführt hat (Bot. Centralbl. 1895).

[2]) Untersuchungen über Bau u. Anord. d. Milchröhren unter besond. Berücksichtigung d. Guttapercha und Kautschuk liefernden Pflanzen, Diss. Bern 1895 (Bot. Centralbl. 1895. LXI).

[3]) Dissert. Bern 1892.

[4]) A. Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen und deren Kultur. Berlin 1892, S. 205. Vgl. auch Warburg in Semler, Trop. Agricultur 2. Aufl. 1900.

Baumes anzusehen. Sie täuschen sich selten und können schon aus diesen Momenten beurteilen, ob sie eine gute Njatuart vor sich haben oder nicht: Farbe und Dicke der Rinde und Härte des Holzes sind für sie die wichtigsten Kriterien.



Figur 54.
Gerätschaften der malayischen Guttaperchasammler in Perak. Links das Beil (Billiong), dann die zwei Pârangs, dann der Gôlok. Rechts der Zweig eines Getah-Baumes. Aus Obach, Guttapercha.

Hat die Prüfung ergeben, daß der Baum brauchbares Getah liefert, so wird er mittelst eines eigenartigen Beiles (baliung Fig. 54) gefällt. Da die Njatus eine erhebliche Höhe und einen Umfang von 2 m erreichen,

erfordert dies Geschäft viel Zeit. Da und dort wird der geschlagene Baum gekappt, d. h. von seinem Wipfel (und den unteren Ästen) befreit. Der horizontal gelegte Stamm wird nun mittelst eines breiten Messers (lading) in Entfernungen von 30—50 cm auf der oberen Hälfte mit 2 cm breiten, um $^1/_3$ des Umfanges herumlaufenden Einschnitten versehen. Der hierbei ausfließende Saft wird merkwürdiger-



Figur 55.
Die Methode der Gewinnung der Guttapercha auf Sumatra. Der zweite Kuli trägt die Instrumententasche und das Beil (Baliung), das zum Fällen des Baumes benutzt wird. Der vierte macht mit dem breiten Messer (Lading) die Einschnitte. Der erste und dritte kratzen den ausgeflossenen Milchsaft mittelst eines spitzen Kratzers in den aus den Blättern der Areca Catechu hergestellten Spitzbeutel.
Tschirch, phot.[1])

weise meistens nicht gesammelt, da er für minderwertig gilt. Die breiten Einschnitte selbst füllen sich aber bald mit einem mehr oder weniger dicken, weißen Milchsafte, dieser wird alsbald mit einem eigentümlichen, an der Spitze hakenförmig gebogenen, spitzen Instrumente aus den Rinnen so gut wie möglich herausgekratzt und in aus der Spatha der Pisangpalme (Areca Catechu) hergestellte Spitzbeutel gesammelt (Fig. 55).

[1]) In Obach, Die Guttapercha (deutsche Ausgabe) wird S. 24 fälschlich Burck als Autor genannt.

Der Getahverlust ist bei dieser Einsammlungsmethode natürlich ein enormer. Ich glaube, daß nur ein Fünftel der möglichen Ausbeute wirklich gewonnen wird. Man würde auch gern die andere, dem Boden zugekehrte Seite des Baumes ebenfalls anschneiden, aber man scheut die Arbeit, den Baum mitten im Urwalde zu wenden, eine Arbeit, die in der Tat nicht gering ist und obwohl das Holz der Getahbäume sehr geschätzt ist, läßt man den Stamm liegen, um neue Pflanzen zu suchen. Die Getahgewinnung, wie sie jetzt auf Sumatra betrieben wird, ist also nicht nur Raubbau, sondern „unglaublicher Vandalismus". Die großen Getahbäume sind denn auch schon selten geworden und Burck fand 1884 fast nur noch Bäume von 60—100cm Umfang, ja in einigen Gegenden (Solok, Alahan, Pandjang, Supayang, Priaman, Painan) waren überhaupt nur ganz junge Bäume vorhanden, sodaß, da die Eingeborenen zu einer Kultur nicht zu bewegen waren — eine solche auch, da die Bäume sehr spät (erst gegen das dreißigste Jahr) die ersten Früchte tragen, schwierig ist — die Getahgewinnung eingestellt werden mußte. Burck war in Halaban Zeuge einer so umfangreichen Vernichtung der wertvollen Bäume, daß in wenigen Monaten auch nicht ein Exemplar mehr vorhanden war.

Das in den Pisangbeutel gesammelte, natürlich mit Rinde und Holzstückchen vermischte Getah wird nun nach Hause gebracht. Es ist mittlerweile zu einem Klumpen geronnen. Der Sammler wirft es nun in einen Topf mit 70° C heißem Wasser und knetet das schnell erweichende Getah so lange mit der Hand durch, es wiederholt in Bänder ausziehend, bis alle Rinden- und Holzstücke daraus entfernt sind und das Ganze eine gleichförmige Masse bildet. Diese Operation wird noch einmal wiederholt und hierbei das Getah in die endgültige Form gebracht. Trotz dieser Behandlung enthält das Produkt doch noch reichlich Holz- und Rindenteile. Der anfangs rein weiße Milchsaft wird durch das Kochen rötlich bis braun gefärbt, indem sich Phlobaphene in dem Kautschuk lösen und ihn tingieren.

Man kann getrost behaupten, daß selbst die unter dem Namen der vorzüglichsten Sorten, als Getah balam tembaga und Getah balam bringim angebotenen Getahs aus mehreren Sorten gemischt sind. Denn meist ist das, was ein Baum, ja selbst mehrere benachbarte liefern, so wenig — bestenfalls 600 g — daß es für sich nicht in den Handel gebracht werden kann, sondern wohl oder übel, um überhaupt ein Handelsmuster zu geben, mit anderen Proben gemischt werden muß. Das geschieht denn auch schon teils im Walde, teils im Kampong. Obwohl natürlich durch ein solches Mischen die guten Sorten unter Umständen verschlechtert werden können, so wäre dagegen doch nicht

viel einzuwenden, wenn nur nicht neben dem Mischen auch ein ausgiebiges Fälschen einherginge. Kein Artikel unterliegt so groben Fälschungen. Ich sah Stücke, die bis 70 % Dammar enthielten, andere, die mit Holz- und Rindenstücken, schlechtem, weichem Kautschuk u. a. beschwert waren.

Auf die Sortenbezeichnungen ist gar nichts zu geben und nichts ist irriger, als zu meinen, ein bestimmter heimischer Name gehöre immer zu einer Sorte von einem bestimmten Baume. Macht eine Sorte z. B. mit dem Namen getah balam susu einen guten Preis, so taufen die Sammler, die davon hören, flugs all ihr Getah: balam susu.

Burck hat die Menge Getah, welche ein Baum den Sammlern liefert, bestimmt; er fand, daß gab:

Ein Baum von 50 cm Umfang 239 g (= $^2/_5$ Katti)[1],
„ „ „ 40 „ „ 160 g (= $^1/_4$ Katti)[2],

kleine Bäume lieferten 22—45 g.

Versuche haben ihm dann gezeigt, daß man ohne Mühe durch Einschnitte in den lebenden Baum (wie beim Kautschuk) 1400 g von einem Baume jährlich gewinnen und diese Gewinnung 3—4 Jahre ohne Schaden fortsetzen kann. Er empfiehlt Einschnitte in Gestalt eines V zu machen."

Bereits 1888 habe ich den Vorschlag gemacht, Guttapercha durch Extraktion der Blätter und jungen Zweige mittelst eines Lösungsmittels herzustellen, da man auf diese Weise mehr als zwanzig Mal so viel Guttapercha wie nach dem alten Verfahren erhalten könne. Die Methode ist zuerst von Rigole (1892), der mit Schwefelkohlenstoff extrahierte (Engl. Patent No. 4252), dann im gleichen Jahre durch Sérullas, der heißes Toluol[3]) zum Ausziehen benutzte, und den Auszug mit Aceton ausfällte und endlich durch Ramsay, der 1897 mit Harzöl extrahierte und mit Toluol fällte, in die Praxis eingeführt worden. Ja es hat sich 1897 sogar eine Gesellschaft zur Ausnutzung des Sérullasschen Verfahrens gebildet, die Guttapercha Corporation limited. Obach benutzte (1896) heißen Petroläther. Beim Erkalten fällt dann die Guttapercha aus.

Alle diese Blattguttaperchaarten sind aber etwas grünlich gefärbt.

---

[1]) 1 Picul (= 62.5 kg) = 100 Kattis.

[2]) Nimmt man dieses als Durchschnitt an, so braucht man 400 Bäume für ein Picul.

[3]) Auch Jungfleisch schlug Toluol als Extraktionsmittel vor (Bull. Soc. d'Encourag. 1892).

Die Kultur der Guttaperchabäume bürgert sich nur sehr langsam ein. Da die Bäume langsam wachsen, verstehen sich die Pflanzer in Sumatra und Java nur schwer dazu, Sapotaceen zu pflanzen. 1889 sah ich in Westjava junge Pflanzungen in Tjikeumeuh bei Buitenzorg[1]) und in Tjipetir bei Sukabumi (Preangerregentsch.). Diese sind jetzt ertragsfähig. Neuerdings berichtet Büsgen[2]) über Kulturen von Palaquium Gutta, P. borneense und P. oblongifolium am Fuße des Salak und Gedeh und Greven[3]) über eine Palaquiumkultur in Kamerun.

Die ersten Arbeiten über Guttapercha hatten vornehmlich den Zweck, die physikalischen Eigenschaften derselben festzustellen. So untersuchten Faraday[4]) und Riess[5]) die elektrischen, Page[6]) die optischen Eigenschaften, Mouat,[7]) G. G. Scott,[8]) Solly,[9]) Maclagan,[10]) Kent[11]) studierten das Verhalten der Guttapercha gegen Lösungsmittel. Letzterer konnte die Anwesenheit eines gelben, in Alkohol, Äther und Terpentinöl löslichen harzartigen Körpers konstatieren. Gleichzeitig mit Kent untersuchte Soubeiran[12]) Proben, die ihm vom französischen Handelsministerium zugegangen waren, und fand sie aus reiner Guttapercha, einer Pflanzensäure, Kasein, in Alkohol und Terpentinöl löslichem und einem in Alkohol unlöslichen Harze und Extraktivstoffen zusammengesetzt. Er brachte die sog. reine Guttapercha zur Analyse und fand 83.5% Kohlenstoff und 11.5% Wasserstoff; er spricht zugleich die Vermutung aus, daß reine Guttapercha aus 87.8% Kohlenstoff und 12.2% Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_{12}H_{10}$ zusammengesetzt sei. Douglas Maclagan[13]) gibt für den gleichen Körper die Zahlen: Kohlenstoff 86.36%, Wasserstoff 12.15%, Sauerstoff 1.49%.

Adriani[14]) stellte durch Ausziehen mit kaltem Alkohol ein Harz und durch Behandeln mit siedendem Alkohol ein „wachsähnliches weißes Fett“ dar, ohne über die Zusammensetzung dieser Substanzen etwas anzugeben. Zugleich suchte er Guttapercha rein darzustellen, jedoch ohne zu einem aschenfreien Produkte zu gelangen.

Im Jahre 1851 veröffentlichte Arppe[15]) seine Untersuchungen über Guttapercha, die er als ein Gemisch mehrerer Harze, entstanden durch Oxydation eines

---

[1]) Abgebildet in meinen Indischen Heil- und Nutzpflanzen, Taf. 126 u. 127.

[2]) Guttaperchakultur auf Java. Tropenpflanzer 1905. S. 193.

[3]) Tropenpfl. 1906 S. 608.

[4]) Pogg. Annalen 74, S. 154.

[5]) Pogg. Annalen 91, S. 489. Dingl. pol. Journ, 130, S. 132.

[6]) Dingl. pol. Journ. 120, S. 160.

[7]) Jahresb. d. Chemie 1847—48, S. 744. Amer. Journ. sc. and arts. 6 (1848) p. 246.

[8]) Journ. agric. and hortic. Soc. India 1843, 2, p. 104.

[9]) Ebenda 1844, 3, p. 147.

[10]) Pharm. Journ. 1845 u. 1846, 5, p. 510.

[11]) Edinb. New. Philos. Journ. 1845, 39, p. 238.

[12]) Journ. pharm. 11 (1848) p. 17, Jahresb. d. Chemie 1847—48, S. 743.

[13]) J. f. prakt. Chemie 1859, 78, S. 277.

[14]) Adriani, Verhandl. over de Guttapercha en Caoutschouc, Utrecht 1850. Jahresb. d. Chemie 1850, S. 520.

[15]) Journ. pr. Chem. 1851, 53, S. 171, Oefvers. af kongl. Vetensk. Ak. Förhandl. 1850, 7, p. 77 J. f. prakt. Chemie 1851, 53, S. 171.

flüchtigen Öles $C_{10}H_{16}$ betrachtet. Er stellte sechs verschiedene Harze dar, die sich durch verschiedene Löslichkeit, in Äther und Alkohol von einander unterscheiden.

Von diesen Harzen kristallisieren das α und das β Harz; für das β Harz stellt er die Formel $C_{40}H_{62}O_6$ auf. Die übrigen vier Harze sind amorph; er gibt ihnen die Formeln $C_{40}H_{62}O_3$ (γ), $C_{40}H_{48}O_8$ (δ), $C_{40}H_{62}O_{10}$ (ε), $C_{40}H_{62}O$ (ζ). Einen festen sauerstofffreien Körper erwähnt Arppe in seiner Arbeit nicht.

Payen[1]) teilte im Jahre 1852 die Resultate seiner Untersuchungen mit. Er erhielt durch Auskochen mit Alkohol zwei Körper, welche er durch kalten Alkohol trennte und Alban (Kristallban) und Fluavil nannte. Den bei wiederholter Behandlung mit siedendem Weingeist zurückbleibenden Teil der Guttapercha bezeichnet Payen als reine Gutta. Er gibt die Mengenverhältnisse an, in welchen die drei Bestandteile in der Guttapercha vorkommen, ohne die Elementarzusammensetzung derselben mitzuteilen.

F. H. v. Baumhauer[2]) fand eine sauerstofffreie Substanz mit der wahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{32}$, für die er Payens Benennung reine Gutta beibehält und daneben Körper, denen er die Formeln $C_{20}H_{32}O$ und $C_{20}H_{32}O_2$ gibt, ohne weitere Angaben über die Eigenschaften zu machen. Zu ähnlichen Resultaten wie Baumhauer gelangte auch A. C. Oudemans.[3])

Die Produkte der trockenen Destillation wurden von Arppe[4]) und von Williams[5]) untersucht. Arppe erhielt ganz andere Produkte, als bei der trockenen Destillation des Kautschuks, Williams hingegen wies in den Destillationsprodukten Isopren und Kautschin nach, also dieselben Körper, die der Kautschuk bei der trockenen Destillation liefert.

Über die Veränderungen, welche die Guttapercha durch atmosphärische Einflüsse erleidet, sind ebenfalls Untersuchungen angestellt worden. A. W. Hofmann[6]) untersuchte im Jahre 1857 die durch tropische Einflüsse veränderte Guttapercha der ostindischen Telegraphenkabel und stellte zugleich Versuche mit unveränderter Guttapercha an. Er gelangte zu Resultaten, welche so verschieden von denjenigen früherer Untersuchungen waren, daß er sich veranlaßt sah, anzunehmen, die Guttapercha komme in mehreren Modifikationen vor.

Miller,[7]) welcher ebenfalls veränderte und unveränderte Guttapercha untersuchte, fand den Grund der Veränderung, d. h. der Umwandlung der Guttapercha in „Harz“, in einer Absorption von Sauerstoff. Für die reine Gutta, welche Miller der Elementar-Analyse unterzog, stellt er die Formel $C_{20}H_{30}$ oder $C_{40}H_{60}$ auf.

---

[1]) Compt. rend. 1852, 35, p. 109. Jahresb. d. Chemie 1852, S. 644, 1859, S. 519. J. f. prakt. Chemie 1852, 57, S. 152. Compt. rend. 35, 109.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1859, 78, 277. Jahresb. d. Chemie 1859, 518.

[3]) Rep. chim. appl. 1, p. 455. Jahresb. d, Chemie 1859, 517.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie 1851, 53, S. 171.

[5]) Journ. f. prakt. Chemie 83, S. 188.

[6]) Annalen d. Chemie und Pharm. 115, S. 297.

[7]) Journ. f. prakt. Chemie 47, 380; Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. III, 273, Jahresber. üb. die Fortschritte d. Pharmakognosie, Pharmacie und Toxicologie 1866, 62.

Weitere Studien sind ferner von Geiseler,[1] Schwerdtfeger,[2] Böttger,[3] W. H. Preece,[4] Heckel u. Schlagdenhauffen[5]) gemacht worden. Doch beziehen sich diese Arbeiten weniger auf die chemischen Eigenschaften der Guttapercha, als auf ihre Löslichkeitsverhältnisse und Dauerhaftigkeit.

Die Guttapercha habe ich zunächst mit Herrn Oesterle studiert[6]) und zwar sowohl die Handelsguttapercha wie Proben, welche ich in Java von Payena Leerii gesammelt hatte.

a) Handels-Guttapercha aus Sumatra.

Die Guttapercha, welche zunächst in Arbeit genommen wurde, war zähe, blättrig und hatte eine braungraue Farbe. Nach dem Zerkleinern wurde sie mit Wasser in einer Retorte gekocht und das Kochen mit erneuertem Wasser solange fortgesetzt, bis dasselbe nicht mehr gefärbt war. Das Destillat war klar, besaß einen starken Geruch nach Guttapercha und zeigte neutrale Reaktion. Das Destillat wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten keinen Rückstand.

Das Wasser in der Retorte zeigte eine geringe Trübung, welche durch Filtrieren nicht zu beseitigen war. Die Reaktion war, wie diejenige des Destillates, neutral, der Geruch nach Guttapercha hingegen weniger ausgesprochen. Durch Äther konnte dem Wasser nichts entzogen werden. Das Wasser selbst hinterließ nach dem Abdampfen einen Rückstand, welcher zur Hauptsache aus Gerbstoff, Salzen und Zucker bestand.

Die ausgekochte Guttapercha wurde getrocknet, mit konzentriertem Alkohol am Rückflußkühler ausgezogen und dieser Prozeß mit neuen Mengen Alkohol wiederholt, bis der letztere nichts mehr aufnahm. Die filtrierten alkoholischen Auszüge wurden jeweilen unter Umschütteln rasch abgekühlt und dadurch das Alban als körnig-kristallinischer, ziemlich weißer Niederschlag abgeschieden. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem konzentriertem Alkohol gewaschen und mehrmals aus heißem Alkohol umkristallisiert. Das

---

[1]) Archiv d. Pharmacie, 2. Reihe, 83 (1855) S. 9.

[2]) Archiv d. Pharmacie 1854, S. 49.

[3]) Buchners Repert. f. Pharmacie 1875, 24, S. 58.

[4]) Chemiker-Zeitung 1880, No. 17, 279.

[5]) Chemiker-Zeitung 1885, No. 104, 1891.

[6]) Tschirch und Oesterle, Studien über die Guttapercha, Arch. d. Pharm. 1892, S. 653. Siehe auch die Dissertation Oesterles, Bern 1892.

Filtrat vom ausgeschiedenen Alban hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad einen harzartigen, braunen, nach Kolophonium riechenden Rückstand, das Roh-Fluavil.

Um die Gutta rein darzustellen, wurde die mit Wasser ausgekochte und mit Alkohol ausgezogene Guttapercha, welche nach dieser Behandlung eine dunkle, rotbraune Farbe besitzt, durch gelindes Erwärmen am Rückflußkühler in Chloroform gelöst und von einem geringen, aus Sand und Rindenteilen bestehenden Rückstand abfiltriert. Durch Versetzen des gefärbten Filtrates mit starkem Alkohol entstand neben einem fädigen Niederschlag von graubrauner Farbe eine milchige Trübung. Die Fällung nahmen wir in der Weise vor, daß die Guttapercha-Chloroformlösung in dünnem Strahle unter Umrühren in viel Alkohol eingegossen wurde. Durch Abgießen und Nachwaschen mit Alkohol wurden die beiden Ausscheidungen getrennt.

Der fädige Körper, welcher nach den Angaben der Autoren als Gutta anzusprechen war, wurde, um alles Fluavil und Alban zu entfernen, mit Alkohol am Rückflußkühler mehrmals ausgezogen, getrocknet, in Chloroform gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Indem wir dieses Verfahren etwa zwanzigmal wiederholten, erhielten wir den Körper aschefrei und weiß. Bemerkenswert war dabei, daß bei dem wiederholten Fällen immer auch die obenerwähnte milchige Trübung entstand und die Menge des fädig ausgeschiedenen Körpers bei den spätern Fällungen immer geringer wurde. Den fein suspendierten Körper durch Filtrieren von der Flüssigkeit zu trennen, war erst nach tagelangem Stehen, wobei er sich flockig absetzte, möglich. Durch Auswaschen mit Alkohol, Lösen in Chloroform, Fällen mit Alkohol und oftmaliges Wiederholen dieser Operation wurde er schließlich als rein weißes, lockeres Pulver erhalten.

Den fädigen Körper trockneten wir in einer Kohlensäureatmosphäre über Schwefelsäure. Nach Verlauf weniger Wochen nahm der ursprünglich weiße Körper eine rötliche Farbe an. Mit Chloroform behandelt, löste er sich nicht mehr, sondern quoll gallertartig auf; mit Chloroform abgedampft, hinterließ er einen gelbbraunen Rückstand. Kocht man die gallertartige Masse mit Alkohol aus, so wird der Alkohol weiß getrübt und es bleibt eine weiße Substanz zurück, die, mit Äther gekocht, ihr Volumen vergrößert und hyalin wird, sich aber nicht löst. Auch in Petroläther, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Benzol findet eine Quellung, aber keine Lösung statt.

Eine Probe des ursprünglichen fädigen Körpers über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, blieb noch nach mehreren Monaten rein weiß und löslich in Chloroform, konnte jedoch aus dieser Lösung mit

Alkohol nicht mehr ausgefällt werden. Zugleich zeigte sich, daß sie in Alkohol vollständig löslich geworden war. Auch im luftverdünnten Raum über Chlorcalcium ließ sich dieser Körper nicht unverändert aufbewahren, er wurde spröde, leicht zerreiblich, löslich in Alkohol und teilweise auch in Kalilauge und besaß einen scharfen, widerlichen Geruch. Mit Wasser geschüttelt, erteilte er diesem saure Reaktion, im Filtrate ließ sich Ameisensäure nachweisen. Versetzt man die Lösung in Kalilauge mit einer Säure, so fallen rotbraune Flocken aus, welche nach dem Trocknen noch nicht bei 250° schmelzen. Die Flüssigkeit selbst bleibt gelbbraun gefärbt und gibt, mit Äther geschüttelt, an denselben nichts ab. Schüttelt man hingegen mit Amylalkohol, so wird die Flüssigkeit entfärbt und der Amylalkohol nimmt den Farbstoff auf. Läßt man den Amylalkoholauszug einige Stunden stehen, so wird er deutlich rötlich. Er hinterläßt beim Abdampfen einen geringen Rückstand von rotbrauner Farbe, der in Wasser löslich ist, sich aber in Alkohol sehr leicht löst. Die anfänglich sehr dunkle alkoholische Lösung wird am Lichte allmählich heller, bis sie nach einigen Tagen hellgelb gefärbt ist.

Der fädige Körper, welcher zwar in vielen Eigenschaften mit der von den Autoren beschriebenen Gutta übereinstimmt, aber sich, wie aus der weitern Untersuchung ersichtlich ist, doch nicht als Gutta (wenn man mit „Gutta" den Kohlenwasserstoff bezeichnen will) erwies, soll der Kürze wegen Guttan genannt werden.[1])

Frisch gefälltes und rasch getrocknetes Guttan verbrennt auf Platinblech, ohne Asche zu hinterlassen; es ist zähe, löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, beim Erwärmen auch in Äther, Terpentinöl, Petroläther, Anilin, Phenol, scheidet sich aber aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten pulverförmig aus. Es wird bei 60° C. (unkorr.) durchsichtig, sintert zusammen und schmilzt über 130° C. (unkorr.). An der Luft wird Guttan in kurzer Zeit zerreiblich und teilweise löslich in Alkohol und in Kalilauge. Eine Analyse des über Chlorcalcium getrockneten Körpers ergab:

C = 64.90 %
H = 8.92 %

Da der Körper schon durch das Aufbewahren im Exsikkator Veränderungen erlitten hatte, lösten wir eine Probe in Chloroform, fällten mit Alkohol, zogen das ausgeschiedene Guttan mit heißem Alkohol aus und trockneten es im Platinschiffchen sechs Stunden lang bei 60° C. im Wasserstoffstrome.

[1]) Auch Obach hat später das Guttan beobachtet.

Die Analyse ergab:

$$C = 85.59 \quad 85.13\,\%$$
$$H = 11.11 \quad 11.39\,\%$$

Mit demselben Material führten wir noch dreimal nacheinander die Operation des Auflösens in Chloroform und Fällens mit Alkohol aus. Jedesmal zeigte sich die bereits erwähnte milchige Trübung und jedesmal nahm die Menge des ausgeschiedenen Guttans merklich ab. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Trocknen im Wasserstoffstrome ergab die Verbrennung:

$$C = 86.40\,\%$$
$$H = 12.00\,\%$$

Das Guttan reichert sich demnach durch wiederholtes Auflösen und Fällen an Kohlenstoff an oder geht vielleicht allmählich, da die Menge des fädigen Guttans bei jeder Fällung geringer wird und jedesmal der fein suspendierte Körper, der sich durch die Untersuchung als der Kohlenwasserstoff Gutta erwies, auftritt, in Gutta über.

Da das Guttan sauerstoffhaltig war, der eigentliche Guttakohlenwasserstoff, die Gutta (Getahgutta) also nicht sein konnte, wandten wir uns zu dem öfters erwähnten pulverförmigen Produkte, welches wir bei den Fällungen der Rohgutta erhielten.

Die Analysen des zuerst im luftverdünnten Raum getrockneten und nachher monatelang über Chlorcalcium aufbewahrten Produktes ergaben:

			Mittel
C =	88.56	87.69	88.12 %
H =	11.34	12.18	11.76 %

Diese Zahlen stimmen für einen Kohlenwasserstoff von der Formel $(C_{10}H_{16})n$, welcher verlangt:

$$C = 88.23\,\%$$
$$H = 11.77\,\%$$

Die Gutta bildet ein lockeres, rein weißes, amorphes Pulver, welches sich leicht zu Klümpchen ballt, und weder Geruch noch Geschmack besitzt. Sie läßt sich wie Wachs kauen und wird dabei plastisch; auf Platinblech verbrennt sie, ohne Rückstand zu hinterlassen. Der Schmelzpunkt lag bei 53° C. (unkorr.) [die Guttapercha des Handels wird bei 70° plastisch und schmilzt bei ca. 120°], bei welcher Temperatur die Gutta zu einer dicken, klaren, farblosen Flüssigkeit schmilzt; bei 160° wird sie dünnflüssig, fängt bei 175° C. an sich gelb zu färben und wird, höher erhitzt, ohne zu sieden immer dunkler. Baumhauer[1]) gibt an, daß seine Gutta bei 100° C. zu-

[1]) Jahresb. d. Chemie 1859, S. 518.

sammensintert und findet den Anfang des Schmelzens bei 150° C. W. A. Miller[1]) findet, daß die Substanz, welche er als Gutta bezeichnet, bei 100° weich wird, ohne zu schmelzen. Diese Angaben würden mehr auf das oben beschriebene Guttan, als auf die reine Gutta stimmen, so daß es möglich ist, daß Baumhauer und Miller eine durch diesen Körper verunreinigte Gutta vor sich hatten, was allerdings durch die Darstellungsweise, nach welcher sie die Gutta erhalten haben, nicht ausgeschlossen ist.

Die Gutta ist löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Vaselinöl, fetten und ätherischen Ölen. Payen[2]) und Arppe[3]) machen die Angabe, daß Gutta in Äther nicht vollständig löslich sei, besonders wenn sie vorher mit Alkohol behandelt worden war. Wir konnten diese Angabe nicht bestätigen, da sich die von uns dargestellte Gutta, die wir wiederholt mit Alkohol behandelt hatten, vollständig in Äther löste. Gutta löst sich ferner in Phenol, scheidet sich aber wieder aus, bevor das Phenol erstarrt ist. Aus der Lösung in Chloroform oder Benzol wird die Gutta durch Alkoholzusatz als feines Pulver ausgeschieden, welches lange in der Flüssigkeit suspendiert bleibt. Nach E. N. Kent[4]) läßt eine Lösung von Gutta in Chloroform, die mit drei Teilen Äther versetzt ist und einige Zeit unter 15° C. gehalten wird, die Gutta als weißes Pulver fallen. Wir wiederholten den Versuch unter den angegebenen Bedingungen, ohne zu dem gleichen Resultate zu gelangen; die Lösung blieb auch noch nach mehreren Tagen klar.

Die Analysen der reinen Gutta führen, wie ich oben erwähnt habe, zu der Formel $(C_{10}H_{16})n$. Die Versuche, die Molekulargröße nach der Raoultschen Methode durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Benzols, durch Einführung kleiner Mengen Gutta zu bestimmen, ergaben äußerst geringe Depressionen.

Der Luft und dem Sonnenlicht ausgesetzt, hält sich die Gutta einige Zeit unverändert, dann wird sie gelblich, zerreiblich und teilweise löslich in Alkohol. In Benzol, worin sie vorher vollständig löslich war, löst sie sich nicht mehr vollständig, welche Beobachtung auch schon von Miller[5]) gemacht worden ist, an dem Körper, welchen er als Gutta bezeichnete. Ebenso ist sie nicht mehr vollständig löslich

[1]) Jahresb. d. Chemie 1865, S. 576.

[2]) Compt. rend. 35, p. 109. Journ. f. pr. Chemie 57, S. 152. Jahresb. d. Chemie 1852, S. 643.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie 53, S. 171.

[4]) Jahresb. d. Chemie 1847—48, S. 745. Jahresb. d. Chemie 1865, S. 576

[5]) Jahresb. d. Chemie 1865, S. 576.

in Chloroform. Mit Kalilauge oder Ammoniak übergossen, wird sie intensiv gelb-braun und löst sich teilweise. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich Gutta schon in der Kälte braun, beim Erhitzen wird sie unter Entwicklung von schwefliger Säure zerstört. Salzsäure in wässriger Lösung wirkt kaum auf die Gutta ein; erhitzt man sie damit im geschlossenen Rohr auf 120° C., so wird sie dunkler gefärbt und spröde. Nach Oudemans gibt Gutta, mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, Ameisensäure und viel Blausäure. Wir wiederholten den Versuch. Die Salpetersäure wirkt unter Entwicklung roter Dämpfe heftig auf die Gutta ein und es entsteht dabei eine klare Lösung, die sich beim Erkalten trübt und, in Wasser gegossen, gelbliche Flocken ausscheidet. Bei der Reaktion konnten wir die Bildung von geringen Mengen Blausäure konstatieren; doch konnte weder Ameisensäure noch Oxalsäure nachgewiesen werden.

Verhalten der Gutta gegen Brom. Die Gutta wurde in Chloroform gelöst und Brom im Überschusse zugefügt. Schon in der Kälte entwickelte sich dabei Bromwasserstoff, der beim Erwärmen in Strömen entwich. Das Chloroform wurde abdestilliert und der Rückstand versucht, in Alkohol zu lösen; er erwies sich unlöslich und wurde daher wieder in Chloroform gelöst und mit Alkohol als weiße Flocken gefällt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen konnten wir durch Glühen mit chlorfreiem Kalk und Lösen mit Salpetersäure, mittelst Silbernitrat einen Gehalt an Brom nachweisen. Die bromierte Gutta zeigt die elektrischen Eigenschaften der reinen Gutta in noch viel höherem Maße und ist in den Lösungsmitteln der reinen Gutta löslich. Erwärmt man die bromierte Gutta mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid, so schwillt sie sehr stark auf, um bei anhaltenderem Erwärmen oder an der Luft zu einer braunen Masse zusammenzusinken. Ein Produkt von konstantem Bromgehalt zu erhalten, war bis jetzt nicht möglich.

Einwirkung von Salzsäure: Eine wässerige Lösung von Salzsäure wirkt auf Gutta nicht ein; erst wenn man sie längere Zeit damit in Berührung läßt oder im Rohr auf 120° C. erhitzt, färbt sich die Gutta braun und wird spröde. Die gleichen Eigenschaften erhält sie, wenn man in eine Lösung von Gutta in Chloroform Salzsäuregas einleitet und die Lösung mit Alkohol fällt.

Einwirkung von Nitrosylchlorid: Da Tilden und Shenstone, sowie auch Wallach durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Körper von der Formel $C_{10}H_{16}$ zu kristallisierenden Nitrosochloriden gelangten, glaubten wir nicht unterlassen zu dürfen, die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die Gutta zu studieren. Durch

Erhitzen von Königswasser, Einleiten der Gase in konzentrierte Schwefelsäure bis zur Sättigung und Zersetzen der gebildeten Nitrosulfonsäure mit Kochsalz entwickelten wir Nitrosylchlorid, welches wir in eine Lösung von Gutta in Chloroform einleiteten. Die Lösung färbte sich dunkler, ohne daß dabei die Temperatur wesentlich erhöht wurde. Durch Alkohol wurde aus dieser Lösung ein Körper ausgeschieden, welcher amorph war und sich als stickstofffrei erwies. Es wurde also kein Nitrosochlorid gebildet.

Die alkoholischen Auszüge aus der Guttapercha, aus denen durch rasches Abkühlen das Alban ausgeschieden wurde, enthalten das Fluavil. Der Alkohol wurde abgezogen; er hinterließ einen harzartigen, gelb-braunen Rückstand, welcher, auf Platinblech verbrannt, ziemlich viel Asche zurückließ. Der Rückstand wurde mit kaltem Alkohol, in welchem er sich vollständig löste, aufgenommen und in verdünnte Salzsäure gegossen. Der ausgeschiedene, gelb-weiße, harzartige Körper wurde auf einem Filter gesammelt, gehörig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol kalt gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt. Nach wiederholtem Auflösen und Fällen wurde das Fluavil aschefrei erhalten. Zuletzt wurde die alkoholische Lösung eingedampft und da der Alkohol auf dem Wasserbad nicht vollständig zu entfernen war, im luftverdünnten Raum zur Trockene gebracht.

Das Fluavil stellt nach dieser Behandlung eine dem Kolophonium ähnliche Masse dar, welche sich zu einem gelblichen Pulver zerreiben läßt. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Phenol, sowie in Eisessig und Essigsäureanhydrid, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es mit braunroter Farbe gelöst. Zerreibt man Fluavil mit Zucker und fügt konzentrierte Schwefelsäure zu, so entsteht eine rote Färbung. Der Schmelzpunkt des Fluavils wird von den Autoren verschieden angegeben. Nach Oudemans[1]) liegt er bei 24° C.; nach Payen[2]) bei 100—110°. Wir fanden, daß das über Schwefelsäure wochenlang getrocknete Fluavil zwischen 82—85° C. (unkorr.) schmolz.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_{16}O)n$
C = 77.48	77.65	78.06	78.28 %
H = 10.18	9.70	10.47	10.52 %

Aus diesen Zahlen leitet sich die Formel $(C_{10}H_{16}O)n$ ab.

[1]) Jahresb. d. Chemie 1859, 517.
[2]) Jahresb. d. Chemie 1852, 646.

Da sich das Fluavil in Phenol löst, suchten wir das Molekulargewicht nach der Raoultschen Methode, aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Phenols zu ermitteln. Die Versuche ergaben jedoch Zahlen, welche nicht mit Sicherheit einen Schluß erlaubten, ob der Ausdruck $C_{20}H_{32}O_2$ oder $C_{40}H_{64}O_4$ der richtige für das Fluavil-Molekül ist.

Oudemans und Baumhauer[1]) geben dem Fluavil die Formel $C_{20}H_{32}O$, während aus den Analysen des Körpers, den wir als Fluavil erhielten, die Formel $C_{20}H_{32}O_2$ resp. $(C_{10}H_{16}O)n$ hervorgeht.

Einwirkung von Salzsäure und Acetylierungsversuche verliefen resultatlos.

Das durch rasches Abkühlen aus den heißen Alkoholauszügen der Guttapercha gewonnene körnig, kristallinische Alban wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt. Aus diesem Lösungsmittel kristallisiert das Alban in kleinen, glänzenden, sehr leichten Schüppchen, welche sich in Äther, Petroläther, Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Phenol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid lösen.

Es ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien und läßt sich nur schwierig benetzen. Geschmolzen bildet das Alban eine durchsichtige, schwach gelbe, spröde Masse. Vorsichtig erhitzt, läßt es sich sublimieren. Der Schmelzpunkt lag bei 195° C. (unkorr.) Oudemans[1]) gibt ihn bei 140° C. an, Payen[1]) bei 160° C.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{32}O$
C =	83.66	83.80	83.3 %
H =	10.38	10.60	11.1 %

Die Molekulargewichtsbestimmungen (mit Phenol) ergaben:

Im Mittel 575. $C_{20}H_{32}O$ verlangt 288, $C_{40}H_{64}O_2$ 576.

Es würde demnach dem Alban, die Formel $C_{40}H_{64}O_2$ zukommen.

Oudemans und Baumhauer[1]) geben dem Alban die Formel $C_{20}H_{32}O_2$, welche Formel mit unseren Analysen nicht in Einklang zu bringen ist.

Die Acetylierungsversuche verliefen resultatlos, ebenso die Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Brom lieferte ein Bromprodukt.

Die Einwirkung von Phosphorpentasulfid liefert ein Öl. Zwei Teile Alban wurden mit einem Teil Phosphorpentasulfid zerrieben

[1]) Jahresb. d. Chemie 1859, S. 518.

und in einer Retorte der Destillation unterworfen. Nach kurzer Zeit bläht sich das Gemisch und es destilliert in geringer Menge ein gelbbraunes, außerordentlich übelriechendes Öl über. Dieses Destillat wurde mit Wasser sorgfältig gewaschen, dann mit warmer, verdünnter Natronlauge behandelt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium fraktioniert destilliert. Die Destillation beginnt bei 195°—200°, bei welcher Temperatur aber nur geringe Mengen übergehen. Die Hauptmenge des Öles destilliert zwischen 270°—280° C. Das bei dieser Temperatur übergehende Öl ist gelb, leichter als Wasser und zeigt eine grünblaue Fluoreszenz, welche besonders gut an der ätherischen Lösung des Öles zu beobachten ist. Erhitzt man das Öl mit Natrium, löst die Schmelze in Wasser und fügt Nitroprussidnatriumlösung zu, so entsteht eine blau-violette Färbung, welche einen Gehalt an Schwefel anzeigt. Leider war die Menge dieses schwefelhaftigen Produktes zu gering, um durch wiederholtes Fraktionieren einen Körper von konstantem Siedepunkt zu liefern. Versuche, welche wir unternahmen, um eine größere Menge des Körpers darzustellen, ergaben, daß oben angegebenes Verhältnis zwischen Phosphorpentasulfid und Alban die relativ besten Ausbeuten gibt. Ändert man das Verhältnis, so resultiert beim Erhitzen in der Retorte eine kohlige, blasige Masse und man erhält kein Destillat oder nur Spuren. Immerhin braucht es auch bei den günstigsten Mengenverhältnissen sehr erhebliche Mengen Alban, um eine zur Reindarstellung des Körpers ausreichende Quantität Destillat zu erhalten.

Mit dem vierfachen Gewicht Zinkstaub im Verbrennungsrohr destilliert, liefert das Alban eine geringe Menge eines braunen Öles von aromatischem Geruch. Das durch eine große Anzahl von Destillationen dargestellte Öl wurde über Chlorcalcium getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Diese beginnt bei 180° C. Das Thermometer steigt fortwährend, ohne bei einer Temperatur stationär zu bleiben, Durch wiederholtes Fraktionieren gelang es zur Analyse ausreichende, zwischen 245°—250° C. und 270°—280° C. übergehende Anteile zu sammeln.

Die Fraktion 245°—259° C., ein gelbes, aromatisch riechendes Öl, lieferte bei der Verbrennung:

C = 89.38	89.63 %
H = 11.13	11.06 %

Die Fraktion 270°—280° ist ein dickflüssiges braunes Öl von schwachem aromatischem Geruch und fluoresziert blaugrün.

Die Analyse ergab:

$$C = 90.05\ \%$$
$$H = 10.39\ \%$$

Konzentrierte Salpetersäure wirkt auf die Produkte der Zinkstaubdestillation energisch ein; behandelt man die zuerst übergehenden Anteile der fraktionierten Destillation mit Salpetersäure, so nimmt man einen Blumengeruch wahr, während bei der gleichen Behandlung die zuletzt übergehenden Anteile einen unverkennbaren Geruch nach Moschus entwickeln.

Die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Alban ergab folgendes. Alban wurde unter häufigem Umschütteln mit konzentrierter Salpetersäure bei mäßiger Wärme behandelt, bis alles Alban in Lösung gegangen war. Die ganze Operation nahm einige Tage in Anspruch. Läßt man die Lösung erkalten, so scheidet sich eine gelbliche, flockige, amorphe Masse aus. Die Lösung wurde noch heiß in viel Wasser gegossen, der ausgeschiedene flockige Niederschlag zuerst durch Dekantieren und nachher auf dem Filter solange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis mit Diphenylaminschwefelsäure keine Salpetersäure-Reaktion mehr wahrzunehmen war.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt ist gelblich und amorph und erwies sich, nach der Lassaigneschen Methode geprüft, als stickstoffhaltig. Es schmilzt unter Aufblähen bei 188° C. (unkorr.) und löst sich mit rotbrauner Farbe in Alkalien und Alkalikarbonaten. Es ist etwas löslich in Wasser und erteilt demselben saure Reaktion. Alkohol, Äther, Eisessig und Schwefelsäure lösen in der Kälte, Salpetersäure beim Erwärmen. Aus der Lösung in Schwefelsäure fällt Wasser den Körper unverändert wieder aus.

Die Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergaben:

C =	58.56	58.74	58.97	—
H =	7.48	7.53	7.36	—
N =	—	—	—	3.98 %

Die Versuche, die Körper zu kristallisieren, blieben ohne Erfolg.

Alban wurde schließlich auch mit alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre auf 150° C. erhitzt. Nach 24stündigem Erhitzen war der ganze Inhalt strahlig erstarrt. Der Inhalt der Röhren, welche beim Öffnen nur einen unbedeutenden Druck zeigten, wurde nun mit Wasser versetzt; es schied sich dadurch ein weißer, flockiger, amorpher Körper aus, welcher mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen wurde. Dieser Körper löst sich in kaltem Alkohol und

kristallisiert daraus in rein weißen, feinen, verfilzten oder strahlig angeordneten Nädelchen. Wasser scheidet den Körper aus der alkoholischen Lösung in amorphem Zustande aus. Löst man den Körper in starkem Alkohol, so dauert es sehr lange, bis die Kristallisation anfängt. Schneller erfolgt die Kristallisation, wenn man den Körper, in starkem Alkohol löst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und die Trübung durch einen geringen Alkoholzusatz aufhebt.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren fängt dieser Körper bei 158° C. (unkorr.) an zu schmelzen und ist bei 164° (unkorr.) vollständig zu einer klaren, dicken, gelblichen Flüssigkeit geschmolzen. Auf Platin verbrennt er leicht, mit rußender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Die Verbrennungen ergaben:

C = 86.15 86.19 %
H = 13.48 13.38 %

Dieser Körper, den wir Alben nannten, wäre demnach als ein Kohlenwasserstoff zu betrachten.

Der neue Kohlenwasserstoff ist rein weiß, geruch- und geschmacklos und besitzt ein außerordentlich geringes Gewicht. Er ist sehr leicht löslich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton, Petroläther, Eisessig, Benzol, Terpentinöl und mit gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Beim Auflösen in Schwefelsäure ist kein Geruch nach schwefliger Säure wahrzunehmen.

β) Guttapercha von Payena Leerii.

Durch die Forschungen, welche Dr. W. Burck,[1]) von Buitenzorg aus vor zwanzig Jahren in den Guttaperchadistrikten Sumatras angestellt hat, ist es festgestellt, daß die Guttaperchasammler nie oder nur ausnahmsweise reine Guttapercha auf den Markt bringen. Ein einzelner Baum liefert dem Sammler eine zu geringe Menge Guttapercha; daher mischt er den von verschiedenen Bäumen gesammelten Milchsaft zusammen, so daß das Handelsprodukt aus mehreren Sorten Guttapercha besteht. Neben diesem Mischen der verschiedensten Guttaperchasorten wird die Handelsware noch in ausgiebigster Weise verfälscht.[2])

[1]) Dr. W. Burck, Rapport sur son exploration dans les Padangsche Bovenlanden à la recherche des espèces d'arbres qui produisent la guttapercha. Saigon, 1885.

[2]) Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen.

Es schien daher nicht ohne Interesse, die Bestandteile einer unvermischten, von einem bestimmten Baume gesammelten Guttapercha darzustellen und mit denjenigen der Handelsware zu vergleichen.

Die Muster, welche wir untersuchten, stammten von Payena Leerii und besaßen braungraue Farbe. Eine Probe war elastisch und zäh, während die andere spröde war und beim Zerschneiden teilweise bröckelte.

Wir behandelten jede der beiden Proben für sich in der gleichen Weise, wie die Handelsguttapercha (s. oben). Auch bei dieser, von Payena Leerii stammenden Guttapercha fanden wir in beiden Mustern, neben der Gutta den eigentümlichen aus der Chloroformlösung durch Alkoholzusatz fädig ausfällbaren bei der Handelsguttapercha beschriebenen Körper.

Gutta (Getahgutta), Alban und Fluavil der beiden Muster stimmten im Schmelzpunkt und in ihren allgemeinen Eigenschaften vollkommen miteinander überein; sehr verschieden waren hingegen die beiden Proben in Bezug auf die Mengenverhältnisse des Albans zum Fluavil. Während in dem Muster, welches zähe Konsistenz besaß, das Alban in größerer Menge als das Fluavil vorhanden war, trat in der spröden, bröckligen Probe die Menge des Albans gegen diejenige des Fluavils sehr zurück.

Das Resultat der Analysen war:

1. Gutta (Getahgutta) aus reiner, nur von Payena Leerii gesammelter Guttapercha:

	Gefunden	Berechnet
C	= 88.31	88.23 %
H	= 11.51	11.73 %

2. Alban aus reiner, nur von Payena Leerii gesammelter Guttapercha:

	Gefunden		Berechnet
C	= 83.47	83.50	83.30 %
H	= 11.41	11.20	11.10 %

3. Fluavil aus reiner, nur von Payena Leerii gesammelter Guttapercha:

	Gefunden	Berechnet
C	= 78.12	78.28 %
H	= 10.34	10.52 %

Die aus der von Payena Leerii herrührenden Guttapercha dargestellten Körper stimmen demnach mit denjenigen der untersuchten Handelsware auch in der Elementarzusammensetzung überein.

Die Guttapercha besteht also aus den wohl charakterisierten Körpern Gutta (Getahgutta), Alban und Fluavil, daneben enthält sie Guttan, einen sehr unbeständigen, in seinen physikalischen Eigenschaften der Gutta ähnlichen Körper. Ferner enthält die Rohguttapercha des Handels Gerbstoffe, Salze und zuckerähnliche Substanzen. Flüchtiges Öl und Pflanzensäuren konnten nicht nachgewiesen werden.

In Bezug auf den Wert der einzelnen Bestandteile für die Handelsware, lassen sich durch einen Vergleich der untersuchten Muster einige Schlüsse ziehen. Da die Gutta im allgemeinen die charakteristischen Eigenschaften der Guttapercha, d. h. Dehnbarkeit, Elastizität und das Vermögen bei Temperaturerhöhung plastisch zu werden besitzt, fällt diese von vornherein außer Betracht und es bleibt nur noch zu ermitteln, in welcher Weise Alban und Fluavil die Eigenschaften der Guttapercha beeinflussen.

Die untersuchte Handelsware, welche in jeder Beziehung die Eigenschaften einer guten Guttapercha besaß, enthielt neben einer unbedeutenden Quantität Fluavil, erhebliche Mengen Alban. Auch die Probe der reinen Guttapercha von Payena Leerii, welche ebenfalls den Ansprüchen, die an eine gute Guttapercha gestellt werden, entsprach, enthielt mehr Alban als Fluavil. Die andere Probe von Payena Leerii hingegen, welche nur geringe Mengen Alban, dafür aber sehr viel Fluavil enthielt, war nicht mehr zähe und elastisch, sondern spröde und brüchig. Es scheint daher, daß das Alban die guten Eigenschaften der Guttapercha nicht beeinträchtigt, vielleicht sogar für eine gute Handelsware notwendig ist; daß aber das Fluavil, sobald es in beträchtlichen Mengen auftritt, den Wert der Guttapercha herabsetzt.

In der Praxis bestimmt man das „Harz", d. h. Alban, Fluavil und die Gutta. Erstere werden erhalten durch Behandeln der Guttapercha mit Äther oder Petroläther, in welchen sich wohl die „Harze", nicht aber die Gutta lösen. Letztere bringt man alsdann durch Chloroform in Lösung und wägt den Rückstand.[1])

Gegen chemische Agentien sind sämtliche Bestandteile der Guttapercha sehr widerstandsfähig und es ist gerade diese Eigenschaft, welche die Guttapercha wertvoll und unentbehrlich macht. Diese wertvolle Eigentümlichkeit wird leider beeinträchtigt durch die Tatsache, daß Luft und Licht die Guttapercha verändern und zwar ist es die Gutta und das Guttan, welche sich unter dem Einfluß von

[1]) Vgl. die ausführlichen Angaben über die Wertbestimmung bei Obach (s. weiter unten).

Luft und Licht verändern. Außer durch diese Einwirkung scheinen, wie aus den Untersuchungen von Hofmann über die veränderte Guttapercha der ostindischen Telegraphenkabel zu entnehmen ist, auch elektrische Einflüsse ähnliche Umsetzungen zu bewirken.

Über die Zusammensetzung des Albans der Guttapercha bestand also keine Übereinstimmung, obwohl inzwischen auch Obach den Körper untersucht hatte. A. C. Oudemans[1]) gibt ihm die Formel $C_{10}H_{16}O$ respektive $C_{20}H_{32}O_2$, die von Obach[2]) bestätigt wurde.

Es fanden:

	Obach	Oudemans	
C	= 78.96	78.87	78.95 %
H	= 10.58	10.58	10.31 %

Oesterle[3]) dagegen fand ganz andere Werte:

C	= 83.66	83.80	83.47	83.50	83.30 %
H	= 10.38	10.60	11.41	11.20	11.10 %

und er formuliert dementsprechend $C_{20}H_{32}O$ resp. unter Berücksichtigung der Molekulargewichtsbestimmung $C_{40}H_{64}O_2$.

E. H. von Baumhauer[4]) nimmt mehrere Körper an. Er betrachtet zwei Substanzen: $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{16}O_2$ als nachgewiesen und meint, daß aus dem Kohlenwasserstoff, der Gutta, die er als das Primäre betrachtet und der er ebenso wie Oudemans die Formel $C_{10}H_{16}$ gibt, (Miller formuliert: $C_{20}H_{30}$) durch Einwirkung der Luft eine ganze Reihe von Oxydationsstufen entstehen. Auch Payen[5]) fand, daß die sauerstofffreie Gutta der Luft, dem Licht und Temperaturänderungen ausgesetzt, sauerstoffhaltig und alkohollöslich wurde. Ähnliche Beobachtungen machten A. W. Hofmann (1857), Miller,[6]) Tschirch und Oesterle, Ramsay und andere.

---

[1]) Scheik. Onderz. II deel 3 Stuk. Onderz. 291; Rep. chim. appl. I, p. 455; Jahresb. d. Chem. 1859, S. 517.

[2]) Cantor lectures on Gutta Percha by Dr. Eug. Obach. Soc. for the encourag. of arts etc. London 1898 p. 21; diese Publikation ist auch deutsch erschienen, bei Steinkopf & Springer 1899. Eine holländische Übersetzung des Kolonial-Museums in Haarlem erschien 1898 bei Bussy in Amsterdam.

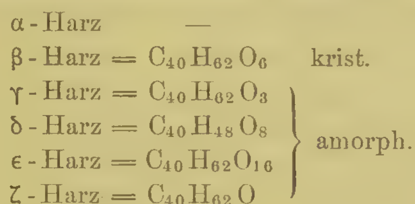
[3]) Tschirch und Oesterle, Studien über die Guttapercha, Arch. d. Pharm. 1892, S. 653.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. 78 (1859), S. 277, Chem. Zentrbl. 1860, S. 186. Jahresb. d. Chem. 1859, S. 518.

[5]) Rep. chim. appl. I, p. 517. Jahresb. d. Chem. 1859, S. 519.

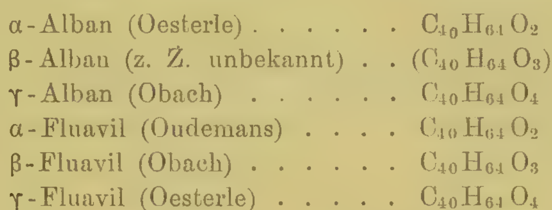
[6]) Journ. f. prakt. Chem. 47, S. 380. Jahresb. d. Pharm. 1866, S. 62.

Übrigens ist bereits Arppe[1]) der Ansicht, daß durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes an der Luft mehrere Oxydationsprodukte entstehen. Er isolierte sechs aus der Guttapercha:



α-Harz	—	
β-Harz	$= C_{40}H_{62}O_6$	krist.
γ-Harz	$= C_{40}H_{62}O_3$	amorph.
δ-Harz	$= C_{40}H_{48}O_8$	amorph.
ε-Harz	$= C_{40}H_{62}O_{16}$	amorph.
ζ-Harz	$= C_{40}H_{62}O$	amorph.

Auch ich[2]) habe dieser Tatsache und den Ergebnissen der Verbrennungen und Molekulargewichtsbestimmungen Rechnung tragend angenommen, daß es mehrere Albane und mehrere Fluavile gibt, die sich im Sauerstoffgehalte unterscheiden, aber nicht immer nebeneinander vorkommen, sondern sich vertreten. Ich reihte diese Körper unter die Resene ein, unterschied sie durch die griechischen Buchstaben und formulierte:



α-Alban (Oesterle)	$C_{40}H_{64}O_2$
β-Alban (z. Ž. unbekannt) . .	$(C_{40}H_{64}O_3)$
γ-Alban (Obach)	$C_{40}H_{64}O_4$
α-Fluavil (Oudemans)	$C_{40}H_{64}O_2$
β-Fluavil (Obach)	$C_{40}H_{64}O_3$
γ-Fluavil (Oesterle)	$C_{40}H_{64}O_4$

Neuerdings ist es Ramsay, Harr. Chick und Frank Collingridge gelungen[3]) aus sehr alter Guttapercha ein Alban zu isolieren, welches sie in einen kristallisierenden und einen amorphen Teil spalten konnten, die folgende Zahlen lieferten:

	krist. Alban (Nadeln)	amorph. Alban
	F. 201—204°	F. 190—197°
	$C_{17}H_{26}O$	$C_{17}H_{28}O$
verdoppelt	$C_{34}H_{52}O_2$	$C_{34}H_{56}O_2$,

$C_{34}H_{52}O_2$ würde ein Homologes des *α*-Alban (Oesterle) $C_{40}H_{64}O_2$ sein.

Ramsay und seine Mitarbeiter fanden für Kristallalban:

C = 82.74	82.63 %
H = 10.87	11.00 %

(die Kohlenstoffzahlen liegen zwischen denen von Oudemans und Obach [78,96] und denen von Oesterle [83,66]). Für das amorphe Alban fanden sie:

C = 81.88	82.47 %
H = 11.21	11.24 %

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1851, 53, S. 171.

[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, I. Auflage, 1900, S. 325.

[3]) Journ. Soc. chem. Industry 1902, p. 12, des mir freundlichst von Sir William übersandten Separatabdruckes.

58*

Da mir ein ganz altes, beim Zerreiben pulverig zerfallendes Stück Guttapercha, das schon mindestens 20 Jahre in der Sammlung des pharmazeutischen Institutes lag, zur Verfügung stand, habe ich dieses mit der gewöhnlichen Handelsguttapercha verglichen.[1])

Alban aus alter Guttapercha des Handels.

Das die Form eines Backsteins besitzende Stück alter, pulverig zerfallender Guttapercha war außen graubräunlich, innen fast weiß, zerbrach leicht in schalenförmige Stücke und ließ sich in ein feines Pulver zerreiben. Das Pulver war fast weiß. 180.0 dieser Guttapercha lieferten ungefähr 55 g Rohalban.

Das Pulver wurde zur Darstellung des Albans in einem Kolben am Rückflußkühler mit 96 % Alkohol je ca. 4—5 Stunden gekocht und siedend heiß filtriert. Sobald der Alkohol siedet, schmilzt die Guttapercha, wodurch die Extraktion sehr erschwert wird. Das Schmelzen tritt um so rascher ein, je weiter die Extraktion vorschreitet. Wir haben daher nach jeder Extraktion die weiche Masse aus dem Kolben genommen, zwischen zwei Glasplatten gepreßt und das Blatt mit der Scheere in feine Streifen geschnitten. Diese wurden dann zur folgenden Extraktion verwendet.

Die Extraktion von 180 g Guttapercha mit je 1 kg starkem Alkohol wurde 16 mal wiederholt. Erst dann war das Produkt gänzlich erschöpft.

Die Filtrate wurden gesondert gehalten und nicht mit einander vereinigt. In die ersten vier Auszüge, die stark gelb gefärbt sind, geht das gesamte, in kaltem Alkohol bekanntlich leicht lösliche Fluavil, die späteren Auszüge enthalten nichts mehr davon. Beim Erkalten der heiß filtrierten Auszüge fällt das Alban kristallinisch aus. Aus dem ersten Auszuge fällt es schmierig und gelblich, aus den drei späteren heller, schließlich ganz weiß. Wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, ist das auskristallisierende Produkt auch dann kein einheitlicher Körper, wenn man die Kristallisation fraktioniert vor sich gehen läßt, d. h. wenn man ganz langsam erkalten läßt und alle Stunden die Abscheidungen sammelt. Das mikroskopische Bild zeigt neben ganz farblosen Blättchen Sphaerite mit leicht gelblichem Ton. Je weiter die Extraktion vorschreitet, umsomehr treten die Sphaerite gegen die Blättchen und Nadeln zurück, vom elften Auszuge

[1]) Tschirch, Über das Alban der Guttapercha, Arch. Ph. 1903, S. 481.

an scheiden sich keine Sphaerite mehr beim Erkalten ab, sondern nur noch Blättchen. Der sechszehnte Auszug liefert beim Abkühlen große 3—4 mm lange Kristallblättchen.

Die Menge des Albans nimmt natürlich je weiter die Extraktion vorschreitet immer mehr ab. Während der erste Auszug ca. 22 g Alban lieferte, gab der sechzehnte nur noch 0.5 g.

Der Schmelzpunkt der einzelnen Ausscheidungen schwankt stark. Er ist nie scharf, nur die letzten Auszüge geben Kristalle mit ziemlich scharfem Schmelzpunkte.

Kristallisiert man die einzelnen Abscheidungen um, so erhält man zunächst noch keine konstanten Schmelzpunkte und kein reines mikroskopisches Bild.

Die ersten Abscheidungen schmelzen bei 115—130°,
die zehnte Abscheidung schmilzt bei 194—200°,
die sechszehnte Abscheidung schmilzt bei 225—226°.

Alle zeigen neben Kristallblättchen Sphaerite. Setzt man jedoch unter Benutzung der Methode der fraktionierten Kristallisation der langsam erkaltenden Lösung die Umkristallisierung zehn- bis zwanzigmal fort, so erhält man schließlich scharfe Schmelzpunkte und ein reines mikroskopisches Bild.

Sphaeritalban. Da die Abscheidungen der ersten fünf Auszüge fast nur Sphaerite und nur wenige Kristallblättchen enthielten, wurden diese vereinigt und zwölfmal aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Der Körper scheidet sich in Form weißer Kugeln ab, die scharf bei 152° schmelzen, sich aber schon bei 135° stark zusammenziehen. Der Schmelzpunkt bleibt auch nach mehrmaligem Umkristallisieren scharf.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{44}O_2$
C = 82.52	82.54 %
H = 10.05	10.09 %

Die Substanz ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich, sehr leicht löslich auch in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Die Lösung in Äther-Alkohol dreht die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nicht.

Wegen der Eigenschaft, sich aus Alkohol stets in kleinen Sphaeriten abzuscheiden, wurde der Körper Sphaeritalban genannt. Die Sphaerite besitzen, unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung betrachtet, einen gelblichen Ton.

Kristallalban. Die Kristallblättchen lassen sich am reinsten aus den Abscheidungen der letzten Auszüge, des elften bis sechzehnten gewinnen, die unter dem Mikroskope fast keine Sphaerite erkennen lassen. Sie fehlen den Abscheidungen der ersten Auszüge fast ganz, treten aber in allen späteren neben den Sphaeriten auf. Diese Abscheidungen sind selbst in siedendem Alkohol nur schwer löslich. Durch mehrmaliges Umkristallisieren erhält man perlmutterglänzende 3—4 mm lange farblose Blättchen, die auch nach wiederholtem Umkristallisieren scharf bei 227.2—228° schmelzen. Wegen dieses hervorragenden Kristallisationsvermögens wurde der Körper Kristallalban genannt.

Aus den letzten Auszügen erhielten wir im ganzen ca. 2 g reine Substanz.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen)	Berechnet für $C_{19}H_{26}O$	$C_{20}H_{26}O$	$C_{60}H_{80}O_3$
C = 84.74	84.44	85.11	84.91 %
H = 9.41	9.63	9.22	9.43 %

Das Kristallalban wurde nach 2 Monate langem Liegen an der Luft nochmals der Elementaranalyse unterworfen und folgende Zahlen erhalten:

C = 84.71 %
H = 9.41 %

Es hatte sich also durch Liegenlassen an der Luft nicht verändert.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode (mit Aceton) ergab: 288.2, 279.0, 277.5, 285.7, 269.0, Mittel 279.9.

Das Molekulargewicht von $C_{19}H_{26}O$ ist = 270, von $C_{20}H_{26}O$ = 282.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode (mit Phenol) ergab abweichende Zahlen: 451, 448.

Die Molekulargewichtsbestimmungen geben also keine klare Antwort.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol ist er sehr schwer löslich, auch in heißem nicht leicht. Bei sehr langsamem Erkalten scheidet er sich daraus in farblosen Blättchen ab. In Äther ist er leicht löslich, ebenso in Chloroform und Aceton. Aus der heißen verdünnten Acetonlösung scheidet er sich in schönen 3—4 mm langen Prismen ab. In Wasser und Alkalien löst er sich nicht.

Nach Untersuchung von Dr. Hugi sind die Blättchen stark lichtbrechend, optisch positiv mit zwei optischen Achsen, jedoch sehr kleinem Achsenwinkel. Brechungsexponent ca. 1.7.

Die Lösung des Kristallalbans in Ätheralkohol dreht die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nicht.

Die Abscheidung aus dem sechsten bis zehnten Auszuge enthielt Sphaerite und Kristallblättchen etwa im gleichen Verhältnis. Das

Produkt wurde bei 45—50° so lange mit Alkohol ausgezogen, bis der Rückstand den Schmelzpunkt 218° zeigte. Durch sehr oft wiederholtes Umkristallisieren lieferte dieser Rückstand endlich einen Körper vom Schmelzpunkte 228°, der sich als identisch mit dem oben beschriebenen Kristallalban erwies. Die Ausbeute an Kristallalban betrug etwa 15 g.

Die von dem Rückstande abfiltrierten Auszüge ließen zunächst unreine Sphaerite fallen. Aber auch diese lieferten durch wiederholtes Umkristallisieren ein reines Produkt. Der Schmelzpunkt der reinen Sphaerite lag wieder scharf bei 152°.

Albanan. Die mit Alkohol vollständig extrahierte Guttapercha wurde nun in kaltem Chloroform gelöst und durch Filtration geklärt. Zur Lösung war eine bedeutende Menge Chloroform (ca. 4 kg) erforderlich. Von der Lösung wurde ein Teil des Chloroforms (ca. $^3/_4$) abdestilliert und die Lösung nun in zwei Liter Alkohol unter kräftigem Rühren einfließen gelassen; der größte Teil der gelösten Substanz scheidet sich hierbei sofort als zähe Masse ab. (Es ist dies die Gutta.) Die Fällungsflüssigkeit ist trüb und bleibt trüb auch nach dem Filtrieren. Läßt man die filtrierte Flüssigkeit stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit Flocken ab, die, unter dem Mikroskop betrachtet, ganz kleine Haufwerke von feinen Kristallnadeln darstellen.

Da der Name „Alban" für die aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten auskristallisierenden Körper reserviert werden soll, mag diese Substanz Albanan genannt werden.

Diese Nädelchen schmelzen bei 60—61°, sind in Alkohol gänzlich unlöslich, leicht löslich in Chloroform.

Leider war die erhaltene Menge zu gering, um eine Analyse von dem Körper machen zu können (vgl. weiter unten).

Die relativen Mengenverhältnisse der Bestandteile ergeben sich aus folgenden Ausbeuten: Kristallalban ca. 15.0, Sphaeritalban ca. 30.0, Albanan ca. 0.1.

Alban aus Handelsguttapercha von Sumatra.

Das verwendete Stück zum Vergleich herangezogener Guttapercha des Handels war frische Handelsguttapercha typischer Beschaffenheit, außen graubräunlich von Farbe, innen gelblich weiß und von weißen Schichten unregelmäßig durchzogen. Es ließ sich in Späne schneiden — die weicheren Stellen wie Seife — aber nicht pulverisieren.

450 g des in Späne zerschnittenen Materials wurden in ganz der gleichen Weise behandelt, wie oben bei der anderen Guttapercha

beschrieben. Die Ausbeute an Alban betrug aber nur 42 g, also prozentual erheblich weniger als bei dem anderen Material.

Auch das Verhalten der Auszüge ist ein ganz anderes. Schon nach dem sechsten Auszuge nimmt heißer Alkohol nichts mehr auf. Alle Auszüge waren gelb gefärbt und setzten nach 24stündigem Stehen eine gelbe, ölig harzige Masse ab. Gießt man die überstehende Flüssigkeit von dieser ab und läßt die filtrierte Flüssigkeit stehen, so scheidet sich nach einigen Tagen kristallinisches Alban aus, das unter dem Mikroskope betrachtet aus einem Gemenge von Sphaeriten und Nadeln besteht.

Sphaeritalban. Die abgetrennte ölig harzige Masse wurde mit Alkohol bei 40° im Wasserbade längere Zeit digeriert und dann filtriert. Die Filtrate schieden bei längerem Stehen ein Alban ab, das ausschließlich aus kleinen Sphaeriten bestand. Je länger die Extraktion dauerte, um so bröckeliger wurde die anfangs weiche Masse. Schließlich löste sie sich ganz in Alkohol bei 40° auf, und lieferte die Lösung beim Erkalten ebenfalls Sphaerite.

Nach wiederholtem Umkristallisieren wurden Sphaerite mit scharfem Schmelzpunkt = 152° erhalten, die ein mikroskopisch reines Bild gaben.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel von 3 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{22}O$ oder $C_{30}H_{44}O_2$
C = 82.17	82.57 %
H = 10.44	10.09 %

Diese Sphaerite stimmten in allen ihren Eigenschaften mit den aus der pulverig zerfallenden Guttapercha isolierten, oben beschriebenen Sphaeriten überein.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Sphaeritalbans (mit Phenol nach der Gefrierpunktsmethode) ergab: 433, 438; $C_{30}H_{44}O_2$ verlangt = 436.

Isosphaeritalban. Wie oben erwähnt, scheidet die von der ölig-harzigen Abscheidung abgegossene Lauge beim Stehen ein unreines, aus Sphaeriten und Nadeln bestehendes Alban ab. Dies Gemisch löst sich ziemlich leicht bei 60° in Alkohol, in kaltem nur zum Teil. Es wurde deshalb einige Male mit kaltem Alkohol behandelt und filtriert. Aus dem Filtrate schieden sich Sphaerite ab und der Rückstand erschien nun reicher an Nadeln. Wurden diese bei 60° in Alkohol löslichen Nadeln fraktioniert kristallisiert, so wurde schließlich ein

Produkt erhalten, welches unter dem Mikroskop betrachtet, nur aus Nadeln bezw. Nadelsphaeriten bestand und scharf bei 142° schmolz.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{22}O$ oder $C_{30}H_{44}O_2$
C = 82.265	82.57%
H = 10.275	10.09%

Der Körper ist also isomer mit dem in Sphaeriten kristallisierenden. Sein Schmelzpunkt liegt um 10° niedriger. Isosphaeritalban ist optisch inaktiv.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Isosphaeritalbans (mit Phenol nach der Gefrierpunktsmethode) ergab: 432.9, 435.0; $C_{30}H_{44}O_2$ verlangt = 436.

Ein in Blättchen kristallisierender Körper von höherem Schmelzpunkt — über 200° — konnte aus der Handelsguttapercha nicht isoliert werden.

Albanan. Die mit siedendem Alkohol vollständig erschöpfte Guttapercha wurde in Chloroform gelöst und dann wie oben bei der anderen Guttapercha beschrieben weiter behandelt. Sie verhielt sich hierbei gleich. Doch wurde der in Nadeln kristallisierende Körper in größerer Menge erhalten. Um diese Nadeln zu reinigen, wurden dieselben, die ja in Alkohol nicht löslich sind, mit Alkohol übergossen und solange Chloroform hinzugesetzt, bis eben Lösung eingetreten war. Aus diesem Chloroform-Alkoholgemisch kristallisiert das Albanan in feinen, farblosen Nädelchen, die beim Trocknen an der Luft sich zu einer plastischen Masse verfilzen. Sie schmelzen scharf bei 61°.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{44}O$	$C_{30}H_{42}O$
C = 86.07	85.71	86.12%
H = 10.57	10.48	14.05%

Das Albanan ist unlöslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Chloroform, schwerer in Chloroform-Alkohol. Die Lösung in Äther-Alkohol dreht den polarisierten Lichtstrahl nicht.

Molekulargewichtsbestimmungen des Albanans nach der Gefrierpunktsmethode mit Phenol oder Nitrobenzol durchzuführen, war nicht möglich, da sich bereits kurz vor dem Erstarren des Lösungsmittels stets ein Teil des Albanans wieder ausschied.

Die relativen Mengenverhältnisse der Bestandteile ergeben sich aus folgenden Ausbeuten: Sphaeritalban ca. 30.0, Isosphaeritalban ca. 8.0, Albanan ca. 1.0.

In der durch langes Liegen stark veränderten Guttapercha ist also weniger Albanan enthalten und das Isophaeritalban ist durch Kristallalban ersetzt. Die Normal-Guttapercha enthielt kein Kristallalban und relativ viel Albanan. Die Summe der Körper der Albangruppe ist bei der veränderten Guttapercha größer (ca. 45) als bei der Handelsguttapercha (ca. 39).

Vergleichen wir nun die Resultate mit denen früherer Autoren, so ist zunächst festzustellen, daß weder Ramsay noch wir in der Albanreihe Körper aufgefunden haben, die weniger als 81 % Kohlenstoff enthalten, und daß der Kohlenstoffgehalt der Rohkristallisationen steigt, wenn man sie durch Rekristallisation reinigt. Das Alban von Oudemans und das von Obach waren wohl keine reinen Körper, da nirgends gesagt ist, daß sie durch wiederholte Kristallisation gereinigt wurden. Die Ramsayschen Albane sind jedenfalls mit meinem Sphaerit- oder Isophaeritalban nahe verwandt — vielleicht (wenigstens das kristallisierte Alban) sogar dieselben Körper, wie ein Vergleich der Analysenmittelwerte lehrt.

Ramsays krist. Alban	Ramsays amorph. Alban	Sphaeritalban aus alter Guttapercha	Sphaeritalban aus neuer Guttapercha	Isosphaerit-alban
C = 82.68	82.17	82.52	82.17	82.26 %
H = 10.93	11.22	10.05	10.44	10.27 %

Da das Alban von Oesterle unter dem Mikroskope neben Blättchen auch Sphaerite zeigt, ist es erklärlich, daß die Analysenzahlen und auch der Schmelzpunkt des Oesterleschen Albans zwischen denen des Kristallalbans und denen des Sphaeritalbans liegen.

Ordnet man die Körper nach ihrem Kohlenstoffgehalt, so erhält man folgende Reihe.

	C	H	O	Schmp.	
Gutta	88.18	11.75	—	—	amorph
Albanan [1])	86.07	10.57	3.36	61°	Nadeln
Kristallalban	84.74	9.41	5.85	228°	Blättchen
Sphaeritalban a)	82.52	10.05	7.43	152°	Sphaerite
„ b)	82.17	10.44	7.39	152°	„
Isosphaeritalban	82.27	10.28	7.45	142°	Nadeln
Fluavil (Obach)	80.79	11.00	8.21	—	amorph
„ (Oesterle)	77.73	10.11	12.16	82—85°	„

[1]) In die Albanangruppe gehört wohl auch das Guttan Oesterles.

Nehmen wir an, daß der Kohlenwasserstoff das Primäre ist, so zeigt die Albanangruppe gegenüber dem Kohlenwasserstoff die geringste „Oxydation", dann folgt die Albangruppe und am sauerstoffreichsten ist die Gruppe des Fluavils. Man könnte also von Oxydationsstufen sprechen, vorausgesetzt, daß die Körper wirklich untereinander in so nahen Beziehungen stehen.

Tatsache ist, daß alte pulverig zerfallende Guttapercha sehr viel mehr alkohollösliche Bestandteile der Alban- und Fluavilgruppe enthält wie frische, und daß der Kohlenwasserstoff, die Gutta, an der Luft in einen oder mehrere alkohollösliche sauerstoffhaltige Körper übergeht.

Aber so einfach liegen die Verhältnisse doch nicht, daß etwa in einem Falle ein, im anderen zwei, im dritten drei Atome Sauerstoff aufgenommen werden, die Formeln deuten auf andere, offenbar kompliziertere Verhältnisse:


Gutta . . . . $C_{30}H_{48} = (C_{10}H_{16})_3$,


Albanan . . . . $C_{30}H_{44}O$,


Sphaeritalban . . . . $C_{30}H_{44}O_2$.

Das Kristallalban steht vorläufig abseits:


Kristallalban . . . . $C_{19}H_{26}O$ oder $C_{20}H_{26}O$.

Schreibt man seine Formel aber $C_{60}H_{80}O_3$ (die Analysenwerte stimmen auf diese Formel ausgezeichnet), nimmt man also eine weitere Polymerisation an, so tritt auch dieser Körper zu den übrigen in Beziehungen. Leider ergab die Molekulargewichtsbestimmung keine klare Antwort darauf, welche Formel definitiv anzunehmen ist.

Auf umstehender Tabelle sind die Reaktionen der untersuchten Körper zusammengestellt.

Das Albanan verhält sich Reagentien gegenüber ganz anders als die Albane. Die Schwefelsäurereaktion der Chloroformlösung ist besonders für das Sphaeritalban und Isophaeritalban ungemein charakteristisch. Die Fluoreszenz tritt noch bei Anwendung von sehr geringen Mengen deutlich hervor. Durch diese Reaktion läßt sich — ebenso wie durch die mikroskopische Untersuchung — nunmehr mit Sicherheit sagen, daß sowohl das Alban Oesterles wie die mir übersandte, noch nicht ganz reine Probe des Alban Ramsays neben Kristallalban auch Sphaeritalban enthielt. Ob dem Kristallalban die Fluoreszenzreaktion in sehr stark abgeschwächtem Maße eigen ist, oder ob die beobachtete Reaktion minimen, nicht zu beseitigenden, durch Analysen- und Schmelzpunktdifferenzen nicht mehr nachweisbaren Spuren von beigemengtem Sphaeritalban zukommt, ist vorläufig noch nicht sicher

	Albanan	Sphaeritalban	Isosphaeritalban
Schmelzpunkt	61°	152°	142°
Kristallform unter dem Mikroskop betrachtet bei starker Vergrößerung.	Kleine Büschel und Drusen von Blättchen (und Nadeln).	Nur Sphaerite mit leichtem gelblichem Ton (auch aus Aceton in Sphaeriten).	Sphaerite mit und o Nadelausbildung a Rande. Oft besteht Sphaerit ganz au Nädelchen, aus Ace große farblose Blätte
Einige Kristalle auf dem Uhrglas mit konz. H_2SO_4 benetzt.	Sofort rostbraun, die Substanz wird nicht gelöst.	Sofort mit gelber Farbe gelöst.	Ebenso wie Sphaeritalban.
Dasselbe mit rauchender HNO_3	Sofort rosa.	Erst nach einigen Minuten rot.	Nach kurzer Zeit
Einige Milligr. Substanz in Chloroform gelöst u. mit konz. H_2SO_4 vorsichtig unterschichtet.	Nach einer Viertelstunde schwach rotbraune Zone an der Berührungsstelle.	Sofort gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht. Chloroformschicht bald rosa.	Ebenso wie Sphaeritalban.
Nach 24 Stunden haben sich, wenn man noch etwas Chloroform hinzusetzt, bei allen drei Schichten gebildet.	Unten: farblose Schwefelsäure, darüber: gelbbraune Zone, Mittelschicht: sehr schwach rötlich, obere Schicht: farblos.	Unten: farblose Schwefelsäure, darüber: gelbbraune Zone, Mittelschicht: lebhaft violett. obere Schicht: fleischrot. Meergrüne Fluoreszenz in den oberen Schichten und in der gelbbraunen Zone.	Ebenso wie bei Sphaeritalban.
Nach 2 Tagen.	Oben: farblos, Mitte: violett, unten: braun. Keine Fluoreszenz.	Oben: fleischrot, Mitte: tief violett, unten: braun. Sehr starke Fluoreszenz in allen Schichten.	Ebenso wie Sphaeritalban.

zu entscheiden. Fluoreszenzreaktionen sind bekanntlich außerordentlich empfindlich.[1])

Bald nach Publikation der oben skizzierten Untersuchungsergebnisse, an welche ich einige Spekulationen über die mögliche Konstitution der Albane und Fluavile knüpfte, erschien eine Arbeit von Dr. van Romburgh[1]), aus der hervorging, daß es ihm gelungen war, in einigen Guttaperchasorten Zimtsäureester aufzufinden.

Zunächst hatte derselbe eine Guttapercha aus Holländisch-Neu-Guinea untersucht. Er fand darin ein Alban (Schmelzpunkt 122°), das bei der Hydrolyse Zimtsäure und einen bei 177—178° schmelzenden Alkohol lieferte, der bei der Analyse

$$C = 84.2\ \%$$
$$H = 11.85\ \%$$

[1]) Bei vorstehender Untersuchung wurde ich durch meinen Assistenten, Herrn Dr. Kulka, unterstützt.

[1]) Über das Vorkommen von Zimtsäureestern in einigen Guttaperchasorten. Ber. d. chem. Ges. 1904 S. 3440.

Kristallalban	Oesterles Alban	Ramsays Alban [1])
228°	195°	201—204°
Sehr große farblose Blättchen.	Große farblose Blättchen neben Sphaeriten mit gelblichem Ton. Die Sphaerite bestehen aus strahlig um einen Punkt gestellten Nädelchen.	Farblose Blättchen. Kristalltrümmer und oft große Sphaerite mit schwach gelblichem Ton.
Nach kurzer Zeit Substanz gelb, allmählich gelöst. Farblos.	Mit gelber Farbe gelöst. Schwach rosa nach einiger Zeit.	Mit intensiv gelber Farbe gelöst. Nach einer Minute sind rote Stellen bemerkbar.
Nach einer Viertelstunde gelbrote Zone.	Nach einer Viertelstunde gelbbraune Zone.	Nach einer Viertelstunde gelbbraune Zone.
Unten: farblose Schwefelsäure, darüber: gelbbraune Zone, Mittelschicht: farblos oder sehr schwach rosa, obere Schicht: farblos.	Unten: farblose Schwefelsäure, darüber: rotbraune Zone, Mittelschicht: rötlich blau, oben: fast farblos. Schwache Fluoreszenz in den beiden oberen Schichten.	Unten: farblose Schwefelsäure, darüber: starke, rotbraune Zone, Mittelschicht: stumpf violett, oben: fleischrote Schicht. Starke Fluoreszenz in den beiden oberen Schichten.
Oben: Licht rötlich, Mitte: Licht violett, Unten: braun. Schwache Fluoreszenz in den oberen Schichten.	—	—

ergab. Aus der Gutta von Palaquium calophyllum erhielt Romburgh ein Alban vom Schmelzpunkt 228°

$$C = 83.3\ \%$$
$$H = 10.47\ \%$$

und ein zweites vom Schmelzpunkt 145° (unscharf)

$$C = 82.85\ \%$$
$$H = 10.48\ \%$$

Ersteres lieferte bei der Hydrolyse einen bei 210° schmelzenden Alkohol neben Zimtsäure. Aus einer minderwertigen Handelsguttapercha erhielt er eine Verbindung vom Schmelzpunkt 228° (resp. 237.5°, korr. 242°) und eine solche vom Schmelzpunkt 145°. Beide waren Zimtsäureester. Die hochschmelzende Verbindung ergab

$$C = 83.4\ \%$$
$$H = 10.3\ \%$$

[1]) Ich verdanke der Güte von Sir William Ramsay eine Probe des von ihm dargestellten kristallinischen Albans. Er bezeichnet die Probe als noch nicht ganz rein.

der aus ihr abgeschiedene Alkohol (Schmelzpunkt 210°)

$$C = 83.35\ \%$$
$$H = 11.65\ \%$$

Durch Esterifikation erhielt Romburgh aus Zimtsäure und dem bei 210° schmelzenden Alkohol Ester vom Schmelzpunkte 237°.

In der Guttapercha von Palaquium Treubii fand Romburgh ebenfalls Zimtsäureester, in der von Payena Leerii nicht.

van Romburgh sprach dann die Ansicht aus, daß mein Kristallalban wohl identisch mit seinem Zimtsäureester (Schmelzpunkt 237°) sei und zeigte durch Versuche, daß es bei der Hydrolyse in der Tat einen Alkohol vom Schmelzpunkt 210° liefert.

Ich habe die Frage mit Herrn O. Müller weiter studiert.[1])

Da sich die Zahl der aus der Guttapercha isolierten Substanzen aber häufte, mußte ich eine neue Terminologie einführen. Ich werde auch ferner an den Bezeichnungen Gutta, Alban, Fluavil, Albanan festhalten, dieselben aber nur als Gruppenbezeichnungen benutzen. (Albane sind nur in siedendem Alkohol löslich, Fluavile schon in kaltem, Albanane weder in siedendem noch in kaltem Alkohol.) Die einzelnen Körper der gleichen Gruppe sollen dann als α, β, γ usw. unterschieden werden. Der Körper mit höchstem Schmelzpunkt wird z. B. als α-Alban, der mit nächst niedrigerem mit β-Alban usw. bezeichnet werden. Da es sich herausgestellt hat, daß in der Guineaguttapercha andere Albane enthalten sind als in der Sumatraguttapercha, werde ich, wie bei meinen übrigen Sekretstudien, die einzelnen Körper durch ein Präfix unterscheiden, das die Herkunft bezeichnet, also z. B. von einem Guin-alban (Guinalban) sprechen, wenn dasselbe aus Guineaguttapercha, von einem Sum-alban (Sumalban), wenn es aus Sumatraguttapercha gewonnen wurde. Diese Terminologie ist klar und übersichtlich. Wenn man von einem α-Guinalban liest, so liegt im Namen, daß das Alban der Neu-Guineaguttapercha gemeint ist, das den höchsten Schmelzpunkt besitzt.

Bei allen Trennungsversuchen hat mir die sorgfältige mikroskopische Untersuchung der Produkte die besten Dienste erwiesen. Die Körper wurden erst analysiert, wenn sie ein ganz reines mikroskopisches Bild gaben.

Bei den Untersuchungen habe ich mir bereits die oben erwähnte Entdeckung van Romburghs, daß einige Albane Zimtsäureester sind, zu Nutze gemacht. Ich habe gefunden, daß auch die Fluavile Ester der Zimtsäure mit neuen Harzalkoholen darstellen.

[1]) Über die Albane und das Fluavil der Sumatraguttapercha, Arch. d. Pharm. 1905, S. 133.

Dies machte eine weitere Reform der Terminologie notwendig. Da diese neuen Harzalkohole den Charakter von Resinolen tragen, mögen sie auch als solche bezeichnet werden. Ich werde sie nach den Albanen, aus denen sie erhalten wurden, unterscheiden. Also z. B. von einem α-Guinalbaresinol sprechen, wenn das Harzalkohol gemeint ist, den man bei der Hydrolyse des α-Guinalbans erhält usw.

Die Bezeichnungen Kristallalban, Sphaeritalban, Isosphaeritalban fallen also fort.

α-Sumalban (Kristallalban).

Das α-Sumalban, Schmelzpunkt 228° C., aus dem Rohalban alter pulverig zerfallener Guttapercha gewonnen, lieferte bei der Behandlung mit alkoholischem Kali (10%) zwei Spaltlinge, eine Säure und einen Harzalkohol, das α-Sumalbaresinol.

Die Säure wurde als Zimtsäure erkannt, wie dies zuvor schon van Romburgh bei der Verseifung einer kleinen Menge dieser selben Substanz, die ich ihm gesandt, festgestellt hatte.

α-Sumalbaresinol ließ sich leicht aus verdünntem Alkohol umkristallisieren und wurde daraus in kleinen feinen seidenglänzenden Nadeln erhalten. Besser noch kristallisierte dieser Körper aus Aceton. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 207° C. (unkorr.). Nach dem Trocknen der Substanz bei 110° C. wurde sie analysiert:

Gefunden	Berechnet für		
(Mittel von 2 Analysen)	$C_{50}H_{80}O_2$	$C_{26}H_{42}O$	$C_{30}H_{50}O$ [1])
C = 84.38	84.27	84.32	84.51 %
H = 11.37	11.24	11.35	11.74 %

β-Sumalban (Sphaeritalban).

β-Sumalban, Schmelzpunkt 152° C., aus alter Guttapercha lieferte bei der Behandlung mit alkoholischem Kali (10%) gleichfalls eine Säure und einen Alkohol, das β-Sumalbaresinol.

Die Säure schmolz bei 132° C., gab mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhitzt deutlich Benzaldehydreaktion und erwies sich somit als Zimtsäure.

Das sowohl aus verdünntem Alkohol, wie aus Aceton in feinen, seidenglänzenden Nadeln kristallisierende β-Sumalbaresinol schmolz

[1]) $C_{30}H_{50}O$ ist die Formel des Amyrins.

bei 151° (unkorr.). Der bei 110° C. gut getrocknete Körper ergab bei der Analyse:

Gefunden (Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{50}H_{80}O_2$	$C_{24}H_{38}O$	$C_{30}H_{50}O$ [1]
C = 84.20	84.27	84.21	84.51 %
H = 11.27	11.24	11.11	11.74 %

Die Molekulargewichtsbestimmung des β-Sumalbaresinols (nach der Siedepunktsmethode mit Aceton) ergab 681.3, 690.4, 732.2, 711.1, Mittel: 704 $C_{50}H_{80}O_2$ verlangt = 712.

β-Sumalban aus Handelsguttapercha lieferte ebenfalls bei der Behandlung mit alkoholischem Kali zwei Spaltungsprodukte. Die erhaltene Säure war ebenfalls Zimtsäure. Der Schmelzpunkt derselben lag scharf bei 132° und beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure trat deutlich Benzaldehydgeruch auf.

Der zweite Spaltling, das β-Sumalbaresinol, kristallisierte gut aus verdünntem Alkohol und Aceton. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz dieser Körper bei 150° (unkorr.).

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{50}H_{80}O_2$	$C_{24}H_{38}O$	$C_{30}H_{50}O$
C = 84.00	84.27	84.21	84.51 %
H = 11.15	11.24	11.11	11.74 %

Die Molekulargewichtsbestimmung (mit Aceton) ergab 681.4, 664.3, 697.7, Mittel 680.7; $C_{50}H_{80}O_2$ verlangt = 712, $C_{48}H_{76}O_2$ verlangt 684.

Diese Resinole der Sumatraguttapercha scheinen mit dem Amyrin verwandt zu sein.[2])

γ-Sumalban (Isosphaeritalban).

γ-Sumalban aus Handelsguttapercha ergab bei der Behandlung mit alkoholischem Kali gleichfalls Zimtsäure (Schmelzpunkt 132°) und einen Alkohol, das γ-Sumalbaresinol.

γ-Sumalbaresinol kristallisierte ebenfalls aus verdünntem Alkohol, wie aus Aceton in feinen Nadeln, welche bei 171° (unkorr.) schmolzen. Der Schmelzpunkt blieb auch nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant.

[1]) $C_{30}H_{50}O$ ist die Formel des Amyrins.

[2]) Vgl. auch die Tabelle am Schlusse des chemischen Teiles dieses Buches.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{64}O_2$
C = 83.55	83.33 %
H = 11.23	11.11 %

Sumafluavile.

Da das Guinafluavil aus der Guttapercha von Palaquium Supfianum sich als ein Zimtsäureester erwiesen hatte (s. weiter unten), war es natürlich von Interesse, die Sumafluavile aus alter Guttapercha und aus Handelsguttapercha, die gleichfalls noch zur Verfügung standen, daraufhin zu prüfen.

Das Sumafluavil aus alter Guttapercha war bereits durch wiederholtes Fällen gereinigt. Es wurde diese Operation noch zweimal wiederholt, indem das Fluavil, um etwaige Beimengungen von Albananteilen abzutrennen, mit kaltem Alkohol kurze Zeit digeriert, dann der ungelöste Teil abfiltriert und das klare gelbe Filtrat in schwach salzsäurehaltiges Wasser eingegossen wurde, wodurch das gelöste Fluavil wieder zur Abscheidung kam. Dies so gereinigte Fluavil wurde alsdann nach dem Trocknen mit alkoholischem Kali in der gleichen Weise wie oben behandelt.

Auch hier ließ sich eine Spaltung des Sumafluavils beobachten und eine Säure, die sich als Zimtsäure charakterisieren ließ, nachweisen. Der entsprechende Alkohol war jedoch bis jetzt weder aus verdünntem Alkohol, noch aus Aceton in kristallisiertem Zustande zu erhalten.

Das Sumafluavil der Handelsguttapercha war noch nicht gefällt und war noch in den stark eingeengten Mutterlaugen gelöst. Aus der nahezu zwei Jahre stehenden alkoholischen Fluavillösung hatten sich nur noch ganz geringe Spuren von Alban ausgeschieden. Durch Eingießung der konzentrierten Fluavillösung in schwach salzsäurehaltiges Wasser wurde das Fluavil zur Abscheidung gebracht und zur weiteren Reinigung diese Operation noch einige Male wiederholt. Nach dem Trocknen behandelten wir auch dieses Sumafluavil mit alkoholischem Kali, konnten jedoch trotz wiederholter Versuche bei Verwendung schwächerer und stärkerer Lösungen, sowie längerer Einwirkungsdauer keine Spaltung feststellen.

Die völlig harzfreie Sumagutta alter Guttapercha, wie der Handelsguttapercha, erwies sich als völlig resistent gegen alkoholisches Kali.

Auch mit diesen Körpern haben wir mehrere Phytosterinreaktionen angestellt und diese ebenfalls mit Phytosterin aus Grasblättern verglichen. Die Ergebnisse finden sich in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Phytosterinreaktionen.

0.002—0.003 g Substanz werden in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und unter guter Kühlung 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugesetzt. Farbenübergänge nach einander beobachtet.

Substanz	Farbenübergänge nacheinander. Endreaktion nach 24 Stunden.
Phytosterin	vorübergehend rosenrot — blau — blaugrün
α-Sumalban	vorübergehend rosenrot — rot — rotviolett — orangebraun
β-Sumalban	„ rosenrot — kirschrot — orangebraun
γ-Sumalban	„ rosenrot — rot orangebraun.
Sumafluavil	gelbrot — rot — braunrot — braun
α-Sumalbaresinol . . .	vorübergehend rosa — rotviolett — orangebraun
β-Sumalbaresinol . . .	„ rosa — rotviolett — orangebraun
γ-Sumalbaresinol . . .	„ rosa — rotviolett — orangebraun

0.002—0.003 g Substanz werden in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Einige Tropfen der Chloroformlösung werden auf einer Porzellanschale verdunsten gelassen (Tropfenfärbung).

Substanz	Chloroform	Schwefelsäure.	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin	kirschrot, später violett	gelb	grüne Fl. der Schwefels	blauviolett
α-Sumalban	farblos	bräunlichgelb	grüne Fl. der Schwefels.	rötlich violett
β-Sumalban	„	orangegelb	„	„
γ-Sumalban	„	gelb	„	„
Sumafluavil	bräunlich	bräunlichgelb	„ (schwach)	braun
α-Sumalbaresinol . . .	schwachgelb	bräunlichgelb	grüne Fl. der Schwefels.	rötlich violett
β-Sumalbaresinol . . .	farblos	„	„	„
γ-Sumalbaresinol . . .	„	schwach gelb	„	„

Substanz	Einige Kristalle werden auf dem Uhrglas mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt	Dasselbe mit rauchender Salpetersäure
Phytosterin	sofort orangegelb	farblos
α-Sumalban	nach kurzer Zeit gelb, allmählich gelöst	farblos
β-Sumalban	sofort mit gelber Farbe gelöst	erst nach einigen Minuten rot
γ-Sumalban	wie β-Sumalban	nach kurzer Zeit rot
Sumalbanan	sofort rotbraun, nicht gelöst	sofort rosa
Sumafluavil	sofort braunrot. Substanz gelöst	sofort bräunlichgelb
α-Sumalbaresinol . . .	sofort gelb, allmählich gelöst	zuerst gelbrot, dann rein gelb
β-Sumalbaresinol . . .	"	"
γ-Sumalbaresinol . . .	"	"

Einige Milligramme Substanz werden in Chloroform gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig unterschichtet. Auftretende Zonenbildung innerhalb einer Viertelstunde, nach 24 Stunden und nach zwei Tagen beobachtet (Tschirchsche Reaktion).

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
Phytosterin	Nach kurzer Zeit schwach gelbrote Zone. Diese zieht sich in die Schwefelsäure und verleiht dieser grüne Fluoreszenz. Mittelschicht bald rosa.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: intensiv gelbrote Zone. Mitte: lebhaft violett Oben: farblos oder gelb. Fluoreszenz in der Schwefelsäure.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: rötlichbraun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone und in der Schwefelsäure.
α-Sumalban . . . . (Kristallalban)	Nach einer Viertelstunde gelbrote Zone.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: gelbbraune Zone. Mitte: farblos oder schwach rosa. Oben: farblos.	Oben: Licht-rötlich. Mitte: Licht-violett. Unten: braun. Schwache Fluoreszenz in den oberen Schichten.
β-Sumalban . . . (Sphaeritalban)	Sofort gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht Chloroform bald rosa.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: gelbbraune Zone. Mitte: lebhaft violett. Oben: fleischrot. Meergrüne Fluoreszenz in den oberen Schichten und in der gelbbraunen Zone.	Oben: fleischrot. Mitte: tief violett. Unten: braun. Sehr starke Fluoreszenz in allen Schichten.

59*

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
γ-Sumalban . . . . (Isosphaeritalban)	Wie β-Sumalban	Wie β-Sumalban	Wie β-Sumalban.
Sumalbanan . . .	Nach einer Viertelstunde schwach rotbraune Zone an der Berührungsstelle.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: gelbbraune Zone. Mitte: schwach rötlich. Oben: farblos.	Unten: braun. Mitte: violett. Oben: farblos. Keine Fluoreszenz.
Sumafluavil	Sofort tief gelbrote Zone. Keine Fluoreszenz.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: tief gelbrote Zone. Mitte: farblos. Oben: gelblich oder farblos. Fluoreszenz in den oberen Schichten und der Zone.	Unten: farblos. Darüber: tief gelbrote Zone. Chloroform: farblos oder schwach gelb.
α-Sumalbaresinol .	Nach einer Viertelstunde schwach gelbrote Zone. Chloroformschicht unten bräunlichgelb, oben farblos. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: schwach gelb. Oben: violett. In der Zone und in den oberen Schichten Fluoreszenz.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Choroform: rötlich violett. Meergrüne Fluoreszenz in der gelbroten Zone und der Chloroformschicht.
β-Sumalbaresinol .	Nach kurzer Zeit schwach gelbrote Zone. Mitte: bräunlichgelb. Oben: rötlich. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: gelblich. Oben: lebhaft violett. Fluoreszenz in den oberen Schichten und der gelbroten Zone.	Wie α-Sumalbaresinol.
γ-Sumalbaresinol .	Schwach gelbrote Zone. Chloroform unten bräunlichgelb: oben schwach rötlich.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: gelblich. Oben: schwach violett.	Wie α-Sumalbaresinol.

Überblickt man diese Reaktionen, so zeigt sich, daß in der Tat einige Ähnlichkeit mit dem Phytosterin, das ich aus Grasblättern dargestellt hatte, besteht.

Etwas ähnliches haben nun auch Sack und Tollens[1]) bei dem aus dem Bresk von Borneo (vgl. S. 952), d. h. dem Milchsafte von Alstonia costulata Miq. (Dyera costulata Hook.) erhaltenen Alstol beobachtet, welches auch phytosterinähnliche Reaktionen gab. Der Schmelzpunkt lag bei 158°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{38}O$
C = 84.02	84.04	84.07	84.21%
H = 11.57	11.55	11.48	11.11%

Schmelzpunkt und Analysen nähern sich unserem β-Sumalbaresinol.

Andererseits zeigt der Alkohol vom Schmelzpunkte 207° (unkorr.) sowohl im Schmelzpunkte wie in den Verbrennungszahlen Ähnlichkeit mit dem Lupeol aus Lupinenschalen von E. Schulze und Likiernik,[2]) das von Sack und Tollens[3]) neuerdings auch in der Rinde der Roucheria Griffithiana aufgefunden wurde. Allerdings liegt bei diesem der Schmelzpunkt bei 210° und die Wasserstoffzahlen sind etwas höhere:

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{42}O$
C = 84.16	84.19	84.14	84.32%
H = 11.91	11.87	11.83	11.35%

Aber die Unterschiede sind gering. Und da van Romburgh[4]) die Identität seines Alkohols aus Guttapercha (Schmelzpunkt 210°) mit dem Lupeol glaubt annehmen zu dürfen, so ist zum mindesten die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß unser α-Sumalbaresinol, das Lupeol und van Romburghs Alkohol (Schmelzpunkt 210°) ein und derselbe Körper sind (siehe auch S. 950).

Es ist interessant zu sehen, daß nicht nur einige Coniferenharzsäuren und das Amyrin, sondern nun auch Bestandteile des Guttapercha Beziehungen zu den Phytosterinen zeigen.

b) Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea.

Da neuerdings auch aus Neu-Guinea eine Guttapercha in den Handel kommt — schon Romburgh hatte ja solche in Händen —

---

[1]) Über einige dem Cholesterin nahestehende Stoffe aus Bresk von Borneo. Ber. d. chem. Ges. 1904, S. 4110, vgl. auch Sacks Dissertation, Unters. einiger Pflanzenstoffe auf darin enthaltene Bestandth., Göttingen 1901.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) S. 183.

[3]) Ebenda 37 (1904) S. 4105.

[4]) Ebenda S. 4109.

war es von Interesse, diese mit der Sumatra-Guttapercha zu vergleichen. Ich habe dies in Gemeinschaft mit Herrn O. Müller[1]) getan.

Das mir vom Kolonialwirtschaftlichen Komite in Berlin zugesandte Muster (von 625 g) der Guttapercha von Neu-Guinea stammt von Palaquium Supfianum. Es besaß die Form eines Backsteins, war äußerlich graubräunlich, innen weiß und zeigte blätteriges Gefüge. Es ließ sich leicht in schalenförmige Stücke zerlegen, die in Späne geschnitten werden konnten.

Für die Bestimmung der Löslichkeit der Guttapercha wurden den äußeren wie inneren Partien des Materials Proben entnommen und diese möglichst fein zerteilt. Bestimmt wurde der Grad der Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei Siedetemperatur des Lösungsmittels, indem je ein Gramm Guttapercha einerseits bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln, andererseits am Rückflußkühler, mit dem betreffenden Lösungsmittel bis zur völligen Erschöpfung behandelt wurde.

Lösungsmittel	Gelöst wurden bei 17° C	Gelöst wurden bei Siedetemperatur
Aceton	15%	40%
Äther	40 „	96 „
Alkohol	12 „	42 „
Alkohol-Chloroform .	34 „	50 „
Benzol	97 „	97 „
Chloroform	97 „	97 „
Petroläther	40 „	97 „
Schwefelkohlenstoff .	97 „	97 „
Toluol	97 „	97 „
Wasser	1 „	2 „

300 g, späterhin nochmals 200 g in Späne zerschnittene Guttapercha wurden zunächst mit destilliertem Wasser ausgekocht. Das Kochen wurde unter steter Erneuerung des Wassers solange fortgesetzt, bis an färbenden Bestandteilen nichts mehr abgegeben wurde. Die erhaltenen wässerigen Auszüge wurden eingeengt und bildeten nach dem Filtrieren eine tief dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit. Auf dem Filter hinterblieb nur ein geringer Rückstand an Sand und Rindenteilchen. Das wässerige Filtrat reagierte neutral und besaß den charakteristischen Geruch nach Guttapercha. Beim Versetzen des

[1]) Tschirch und O. Müller, Über die Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea. Arch. d. Pharm. 1905, S. 114.

Filtrates mit Alkohol schied sich ein flockiger, rotbrauner Niederschlag aus. Die Menge der Abscheidung war jedoch zu gering, um weitere Reaktionen damit anstellen zu können. Das nur noch schwach gelb gefärbte Filtrat erwies sich als optisch inaktiv.

Die mit Wasser ausgekochte Guttapercha wurde getrocknet und hierauf zur Isolierung der Harzanteile mit 96%igem Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Letzteres wurde mit erneuten Mengen starken Alkohols bis zur völligen Erschöpfung des Materials durchgeführt. Je weiter die Extraktion der Guttapercha vorgeschritten war, umsomehr sinterte diese zusammen; es wurde daher vor jeder erneuten Extraktion die noch weiche Masse aus dem Kolben herausgenommen, in Felle gepreßt und zerschnitten.

Jede Extraktion währte ca. 4 Stunden. Nach fünfzigmaliger Wiederholung der Operation mit je 750 ccm Alkohol war das Material völlig erschöpft. Die Alkoholauszüge wurden heiß filtriert, gesondert gehalten und nicht miteinander vereinigt. Die ersten sechs Auszüge waren gelb gefärbt und enthielten das leicht lösliche Fluavil. Die späteren Auszüge waren vollständig farblos und enthielten nichts mehr von diesem Körper. Beim Erkalten der heiß filtrierten alkoholischen Lösungen schied sich das Alban als weiße kristallinische Masse ab. Schmierige und gelbe Abscheidungen, wie wir sie bei der Untersuchung einer Handelsguttapercha aus den alkoholischen Extraktionsflüssigkeiten erhielten, wurden nicht beobachtet. Die Ausscheidungen waren vielmehr fast rein weiß und bildeten nach dem Sammeln und Trocknen ein weißes kristallinisches Pulver.

Nach 48stündigem Stehen der einzelnen alkoholischen Lösungen an einem möglichst kühlen Orte hatten sich die Hauptmengen des Albans ausgeschieden. Die auskristallisierten Produkte wurden darauf auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Die Abscheidungen der ersten 12 Auszüge wurden gesondert aufbewahrt und später getrennt umkristallisiert, die der letzten Extraktionen, der geringen Ausbeute wegen, vereinigt.

Die Mengen des Albans nahmen natürlich mit jeder weiteren Extraktion ab; so lieferten die ersten Auszüge 18 g, 17 g, 15,5 g — usw., der 12. Auszug ca. 1 g, der 20. Auszug — 0,5 g usf. Die Ausbeute an Rohalban aus 300 g Guttapercha betrug etwa 86 g.

Die gelbgefärbten Filtrate der Albanabscheidungen wurden bis auf ein Drittel eingeengt und mehrere Wochen an einem kühlen Orte aufbewahrt. Während dieser Zeit hatten sich nur noch ganz geringe Mengen Alban ausgeschieden. Letztere wurden abfiltriert und das

Filtrat zunächst noch auf die Hälfte seines Volumens eingeengt. Durch Eingießen dieser konzentrierten Lösung in schwach salzsäurehaltiges Wasser wurde das gelöste Fluavil zur Abscheidung gebracht. Die Fällungsflüssigkeit trübte sich zunächst, klärte sich aber nach kurzer Zeit, indem das feinsuspendierte Fluavil sich zu hellgelbgefärbten Flocken zusammenballte und an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte. Die saure Flüssigkeit wurde abgehebert und das gefällte Fluavil mit destilliertem Wasser solange dekantiert, bis sich in dem Waschwasser keine Säure mehr nachweisen ließ. Der Niederschlag wurde alsdann durch Pressen zwischen Fließpapier möglichst von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur getrocknet. Nach dem Trocknen ließ sich das Fluavil leicht zu einem gelben Pulver zerreiben. Die Ausbeute an Fluavil betrug aus 300 g Guttapercha 25 g.

Das erhaltene Fluavil besaß keinen scharfen Schmelzpunkt. Auch nach mehrmaligem Lösen in kaltem, starkem Alkohol und Fällen durch salzsäurehaltiges Wasser blieb der Schmelzpunkt unscharf, bei 77—80° C. Alle Versuche, das Fluavil in kristallisiertem Zustande zu erhalten, verliefen resultatlos.

Ich hatte,[1]) da es mir gelungen war, das Alban in drei Körper zu zerlegen, die Ansicht ausgesprochen, daß auch das Fluavil noch kein einheitlicher Körper sei, und daß sich eine Spaltung in mehrere Fluavile erzielen lassen müsse. Wir stellten daher Versuche an, durch Behandlung mit kaltem Alkohol verschiedenen Prozentgehaltes eine Zerlegung des Fluavils in mehrere Komponenten zu erzielen. Bei der Ausführung der Versuche, wobei wir Alkohol von 20—30—40 % bis zu 96 % anwendeten, machten wir die Beobachtung, daß erst Alkohol von 60 % eine geringe Lösung von Fluavil verursachte. Mit steigendem Prozentgehalt des Alkohols erfolgte auch eine Mehrauflösung an Fluavil, so daß 80 %iger Alkohol etwa 10 % Fluavil aufnahm. 85—96 %iger Alkohol erzielte bereits eine fast völlige Auflösung, die durch 96 %igen Alkohol ohne einen Rückstand zu hinterlassen, erfolgte.

Gemäß diesen Beobachtungen digerierten wir daher 15 g Fluavil mit 50 ccm 80 %igen Alkohol zunächst bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 48 stündiger Einwirkung wurde der schwach gelbgefärbte Alkohol von dem braunen, schmierigen Rückstande abfiltriert und der ungelöste Anteil mit einer neuen Menge Alkohol von 80 % behandelt. Nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operation wurde nichts mehr von

[1]) Arch. d. Pharm. (1903), 241, S. 482.

dem Alkohol aufgenommen. Es wurde darauf die Behandlung mit gleichprozentigem Alkohol unter Erwärmen fortgesetzt. Hierbei ging die ganze Menge des Fluavils zunächst in Lösung, beim Erkalten aber schied sich die Hauptmenge des Fluavils als zähe, gelbbraune Masse wieder ab. Dieses Verfahren wurde solange fortgeführt unter steter Erneuerung des Alkohols, bis das Lösungsmittel farblos blieb und eine Probe des Filtrates auf einem Uhrglas verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterließ. Der ungelöste Fluavilanteil wurde in starkem Alkohol gelöst und aus der filtrierten Lösung durch salzsäurehaltiges Wasser als flockige, gelbe Masse abgeschieden. Nach dem Trocknen bildete er ein gelbes amorphes Pulver. Dieser Körper wurde α-Guinafluavil genannt.

Die durch Digerieren mit 80 %igem Alkohol erhaltenen Fluavillösungen wurden vereinigt, eingeengt und aus der konzentrierten Lösung ebenfalls durch salzsäurehaltiges Wasser das Fluavil gefällt. Das getrocknete Produkt war ein hellgelbes, amorphes Pulver. Dieser Körper wurde β-Guinafluavil genannt.

α-Guinafluavil ist ein gelbes, amorphes Pulver und schmilzt bei 83° C. zu einer braunen Flüssigkeit. Nach öfterem Lösen in 96 %igem Alkohol und Fällen blieb der Schmelzpunkt derselbe. In starkem Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist α-Guinafluavil leicht löslich, unlöslich in Alkohol von 80 % und Wasser.

Die Analyse des über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab:

Gefunden (Mittel von 3 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{36}O$
C = 83.34	83.54 %
H = 11.50	11.39 %

Die Molekulargewichtsbestimmung (mit Aceton) ergab 951.6, 958.0, 996.9, 1027.0, Mittel 983, $(C_{22}H_{36}O)_3$ verlangt 948.

In der Färbung ist β-Guinafluavil etwas heller als α-Guinafluavil. Bei 78° C. schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit. Löslich ist β-Guinafluavil in Alkohol von 80 %, sowie in stärkerem Alkohol, in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

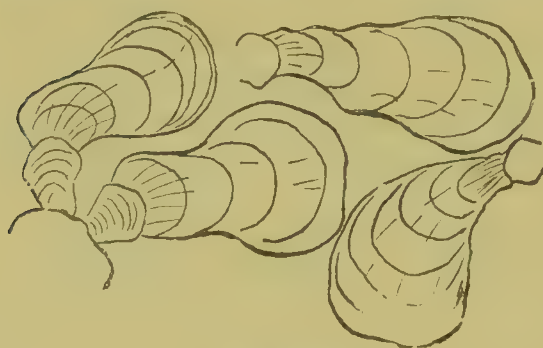
Die Analyse der über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Gefunden (Mittel von 3 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{24}O$
C = 81.46	81.82 %
H = 11.18	10.91 %

Durch Kochen einer kleinen Menge gereinigten Guina-Rohfluavils mit alkoholischem Kali (5—8 %) ca. eine Stunde am Rückflußkühler, nachherigem Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit mit Schwefelsäure und Eingießen des heißen Gemisches in destilliertes Wasser wurden zwei Spaltlinge erhalten. Der eine von diesen blieb in der heißen wässerigen Lösung gelöst und ließ sich, nachdem der unlösliche Teil heiß abfiltriert war, aus der erkalteten Lösung mit Äther ausziehen. Mit wenig heißem Wasser umkristallisiert, wurde ein rein weißer, in Nadeln kristallisierender Körper erhalten. Das gereinigte Produkt schmolz scharf bei 132 ° C., gab mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhitzt, deutlich Benzaldehydreaktion, und erwies sich somit als Zimtsäure.

Der zweite Spaltling, ein gut kristallisierender Harzalkohol, war in Wasser unlöslich, löste sich aber verhältnismäßig leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform usw.

Aus verdünntem Alkohol kristallisierte dieser Körper nicht, schied sich vielmehr beim langsamen Abdunsten des Lösungsmittels in eigentümlichen Gebilden aus, die aus der gallertartig der Gefäßwandung aufsitzenden Masse keulenförmig hervortraten. Unter dem Mikroskop ließen sich an diesen Ausstülpungen deutliche Schichtungen beobachten, die von einigen Längslinien durchzogen waren (Fig. 56). Die vorstehende Aufnahme der mikroskopischen Beobachtung soll die Form und Struktur dieser eigentümlichen Gebilde, die sich in ihrem Aufbau ganz wie eine organisierte Substanz verhielten und mit wachsenden Stärkekörnern vergleichbar sind, veranschaulichen.



Figur 56.
Guinafluaviloresinol (erste Kristallisation).

Nach Behandlung des Körpers mit Tierkohle und nochmaligem Umkristallisieren treten die gleichen Erscheinungen auf. Erst nach wiederholten Umkristallisationen ließen sich bei genauer mikroskopischer Beobachtung in der Grundmasse Nadelbüschel erkennen. Da bei weiterer Verwendung dieses Lösungsmittels kein befriedigendes Resultat erzielt wurde, wurde das Lösungsmittel gewechselt und zu den weiteren Operationen Aceton benutzt. Aus diesem kristallisierte das Produkt in kleinen feinen Nadeln aus. Nach wiederholten Kristallisationen

wurde ein reines Präparat erhalten, das bereits bei 162° C. stark sinterte und bei 172° C. schmolz.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{48}O_2$
C = 80.60	80.77%
H = 11.65	11.54%

In gleicher Weise wurden dann die oben beschriebenen Fluavile mit alkoholischem Kali behandelt und dabei gleichfalls aus jedem Produkt zwei Spaltlinge erhalten. Die Säure erwies sich in jedem Falle als Zimtsäure. Die Alkohole, das α-Guinafluaviloresinol und das β-Guinafluaviloresinol kristallisierten aus Aceton in feinen Nadeln. Nach wiederholten Kristallisationen zeigten diese Körper folgende Schmelzpunkte:

α-Guinafluaviloresinol = Schmp. 136° C., sintert zuvor bei 116° C.
β-Guinafluaviloresinol = Schmp. 143° C., „ „ „ 138° C.

Die Analyse des α-Guinaflaviloresinols ergab:

Gefunden (Mittel von 2 Analysen)	Berechnet für $C_{28}H_{48}O_2$
C = 80.43	80.77%
H = 12.36	11.54%

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit den in der Literatur für Fluavil gemachten Angaben früherer Forscher, so zeigt sich wenig Übereinstimmung.

Fluavil	Schmelzpunkt	C	H	O	Formel
α-Guinafluavil	83°	83.34	11.50	5.15	$C_{22}H_{36}O$
β-Guinafluavil	72°	81.44	11.18	7.36	$C_{15}H_{24}O$
Sumafluavil: Payen	100—110°	—	—	--	—
„ Oudemanns	42°	83.44	11.29	5.27	$C_{20}H_{32}O$
„ Oesterle	82—85°	77.73	10.12	12.15	$(C_{10}H_{16}O)x$
„ Obach	—	80.79	11.00	8.21	$C_{40}H_{63}O_3$

Guinalbane. Die Schmelzpunkte der einzelnen Rohalbanabscheidungen schwankten stark und blieben selbst nach mehrmaligen Umkristallisationen unscharf.

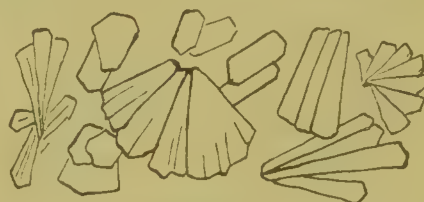
Wie die mikroskopische Prüfung zeigte, bildeten die einzelnen Albanabscheidungen kein einheitliches Produkt. Neben Sphaeriten waren deutlich Kristallblättchen zu beobachten, desgleichen geringe Spuren von Nadeln. Besonders reich an Sphaeriten waren die Abscheidungen der ersten Auszüge, während die späteren vorwiegend

Kristallblättchen aufwiesen. In allen Präparaten ließen sich ferner noch kleine farblose Kugeln beobachten, die jedoch bei den späteren Trennungsversuchen nicht rein erhalten werden konnten (Fig. 57).



Figur 57.
Rohguinalban.

Die Trennung der einzelnen Körper des Albangemisches erfolgte durch fraktioniertes Umkristallisieren, indem die gesondert gehaltenen Mengen der Rohalbanabscheidungen mit 96%igem Alkohol bei 40—50° C. auf dem Wasserbade digeriert wurden. Nach 1—2 Stunden wurde das Ungelöste abfiltriert und das warme klare Filtrat der langsamen Abkühlung überlassen. Nach 24 Stunden war das ungelöste Alban fast quantitativ auskristallisiert. Die einzelnen Fraktionen wurden getrennt gesammelt und mikroskopisch geprüft. Die ungelöst zurückbleibenden Anteile einer jeden Fraktion wurden ebenfalls mikroskopisch geprüft und alsdann in obiger Weise von neuem behandelt. Später wurden dann diejenigen Präparate, die annähernd gleiches Bild zeigten, vereinigt und wiederum der fraktionierten Kristallisation unterworfen.



Figur 58.
β-Guinalban (Kristallalban).

Die Mutterlaugen wurden vereinigt, durch Abziehen des Alkohols eingeengt und die konzentrierte Lösung zur Kristallisation gebracht. Das auskristallisierte Produkt wurde in der gleichen Weise wie oben behandelt.

Die Kristallisationen der ersten Fraktionen lieferten fast stets ein reines nur aus Sphaeriten bestehendes Produkt, während jedoch in den folgenden Spuren von Kristallblättchen zu erkennen waren. Bei oftmaliger Wiederholung obiger Prozedur gelang es schließlich, eine größere Menge mikroskopisch reinen Sphaeritalbans zu erhalten.



Figur 59.
γ-Guinalban (Sphäritalban).

Bei Einhaltung einer Temperatur von 40° C. wurde jedoch eine völlige Auflösung der Rohalbanmengen nicht erreicht, es hinterblieb vielmehr ein bei dieser Temperatur unlöslicher Teil. Bei mikroskopischer Prüfung zeigte sich, daß dieser Rückstand besonders reich an Kristallblättchen und Nadeln war, daneben sich aber auch Spuren von Sphaeriten erkennen ließen. Dieses Gemisch wurde bei 60° C. mit Alkohol digeriert, wobei sich zunächst die beigemengten Sphaerite und

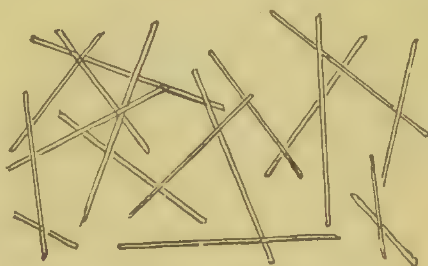
Nadeln lösten und die Kristallblättchen schließlich nach mehrmaligem Umkristallisieren rein erhalten wurden.

Die durch Sphaerite verunreinigten Nadeln wurden wiederum bei 40° C. mit Alkohol behandelt und schließlich ebenfalls rein isoliert.

Die Ausbeuten an mikroskopisch reinen Materialien waren:

a) Nadelalban (Fig. 60) = α-Guinalban = 0,3 g
b) Kristall-(blättchen)-alban (Fig. 58) = β-Guinalban = 2,5 „
c) Sphaeritalban (Fig. 59) = γ-Guinalban = 10,0 „

Das mikroskopisch reine α-Guinalban (Nadelalban) bestand aus 3—4 mm langen seidenglänzenden farblosen Nadeln. Der Körper schmolz scharf bei 171° C. Nach mehrmaligem Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant. In heißem Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol ist α-Guinalban löslich, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien.



Figur 60.
α-Guinalban (Nadelalban).

Die Analyse der bei 110° C. getrockneten Substanz ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{42}H_{70}O$
C = 85.59	85.42 %
H = 11.72	11.86 %

Das β-Guinalban (Kristall-(blättchen)-alban) kristallisierte in kleinen glänzenden Schüppchen. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 136° C. und blieb auch nach mehrmaligem Umkristallisieren derselbe. In Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Toluol, Benzol und Petroläther, sowie in heißem Alkohol ist β-Guinalban leicht löslich.

Das mikroskopisch reine Präparat wurde bei 100° C. getrocknet und dann analysiert. Es ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{32}O$
C = 84.91	84.62 %
H = 10.11	10.26 %

Durch Kochen mit alkoholischem Kali ließ sich β-Guinalban in eine Säure und einen Alkohol (β-Guinalbaresinol) zerlegen. Die Säure wurde durch Schmelzpunkt (132° C.) und Benzaldehydreaktion als Zimtsäure identifiziert.

Der Harzalkohol, das β-Guinalbaresinol, kristallisierte aus verdünntem Alkohol in kleinen feinen Nadeln. Bei 104° C. sinterte dieser Körper bereits stark zusammen und schmolz dann bei 107° C. Von einer Analysierung der Substanz mußte des geringen Materials wegen abgesehen werden.

Das auf obige Weise erhaltene γ-Guinalban (Sphaeritalban) wurde noch mehrmals aus heißem, starkem Alkohol umkristallisiert. Hierbei schied sich der Körper in kleinen weißen Kugeln ab. Unter dem Mikroskop ließen sich nur Sphaerite mit gelblichem Ton erkennen. Die mikroskopisch reine Substanz schmolz bei 111° C.

Die Analyse des bei 80° C. gut getrockneten Präparates ergab:

Gefunden (Mittel von 3 Analysen)	Berechnet für $C_{22}H_{32}O$
C = 84.47	84.62 %
H = 10.24	10.26 %

In heißem Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol ist γ-Guinalban leicht löslich, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien.

Die Molekulargewichtsbestimmung (mit Aceton) ergab: 1192, 1185, 1206, Mittel 1194, Molekulargewicht für $(C_{22}H_{32}O)_4$ = 1248.

Durch Behandlung mit alkoholischem Kali ließ sich γ-Guinalban in eine Säure und einen Alkohol (γ-Guinalbaresinol) spalten.

Die Säure wurde als Zimtsäure identifiziert. Der Schmelzpunkt lag bei 132° C. Wurde sie mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhitzt, so trat Benzaldehydgeruch auf.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 72.60	72.97 %
H = 5.70	5.41 %

Es lag also Zimtsäure vor.

Das aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln kristallisierende γ-Guinalbaresinol sinterte bei 159° C. bereits stark zusammen und schmolz bei 168° C. Auch nach mehrmaligem Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant.

Die Analyse der gut (bei 110° C.) getrockneten Substanz ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{26}H_{44}O$
C = 83.84	83.87 %
H = 11.87	11.83 %

Guinalbanan. Die mit Alkohol völlig erschöpfte Guttapercha wurde in 6 kg kaltem Chloroform gelöst und durch wiederholte Filtrationen geklärt. Von dem klaren, farblosen Filtrate wurde ein Teil des Chloroforms (ca. $^3/_4$) abdestilliert und die klare Lösung darauf in dünnem Strahle in einen bedeutenden Überschuß an Alkohol ($^3/_4$ Liter) unter Umrühren eingegossen. Der größte Teil der gelösten Substanz schied sich sofort als rein weiße schwammige Masse ab; es ist dies die Guinagutta.

Die Fällungsflüssigkeit trübte sich nach ganz kurzer Zeit durch sich ausscheidendes Guinalbanan. Dieser fein suspendierte Körper ließ sich sofort durch Filtration trennen. Erst nach einigen Tagen hatte sich das Guinalbanan als weiße flockige Masse abgesetzt und ließ sich auf einem Filter sammeln. Unter dem Mikroskop ließen sich Haufwerke kleiner Nadeln beobachten. Das gesammelte, mit Alkohol gut gewaschene Guinalbanan wurde in Chloroform gelöst, durch Alkohol gefällt und nach öfterem Wiederholen dieser Operation als rein weißer, guttafreier Körper erhalten. Das erhaltene Produkt wurde alsdann mit Alkohol übergossen, bis zur eintretenden Lösung Chloroform hinzugegeben und diese Lösung zur Kristallisation gebracht. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde ein reines Produkt erhalten, das bei 62° C. schmolz und ein einheitliches Bild besaß. Die Ausbeute an Guinalbanan betrug etwa 2 g.

Dieses Guinalbanan war unlöslich in Alkohol, desgleichen in Benzol, leicht löslich dagegen in Chloroform und Äther.

Zum Sauerstoff scheint Albanan große Verwandtschaft zu besitzen. Bei längerem Liegen, wobei der Körper mit Luftsauerstoff in Berührung kam, erfuhr das Guinalbanan eine Umwandlung, es färbte sich schwach gelb und wurde zum Teil alkohollöslich. Lichteinwirkung scheint diesen Prozeß zu beschleunigen. Mit diesem Vorgange gleichzeitig erfolgte eine Herabsetzung des Schmelzpunktes und eine Verminderung des Kohlenstoffgehaltes; das mikroskopische Bild hatte sich aber kaum verändert. Nach 4—5 Wochen Aufbewahrung schmolz die Substanz bei 56° C., nach 3 Monaten bei 52° C. Die Abnahme des Kohlenstoffgehaltes ist aus den Analysenzahlen ersichtlich, die durch Analysieren der frisch dargestellten Substanz, des gleichen Produktes nach Aufbewahrung von 5 Wochen und nach 3 Monaten ermittelt wurden.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

a) Frisch dargestelltes Guinalbanan. Schmelzpunkt 62° C.

b) Guinalbanan nach 5 Wochen. Schmelzpunkt 55—56° C.

c) Guinalbanan nach 3 Monaten. Schmelzpunkt 52° C.

	Gefunden					Berechnet für $C_{48}H_{88}O$
	a)		b)	c)		
C =	84.75	83.76	73.87	70.78	70.51	84.71 %
H =	12.33	12.03	10.84	9.02	8.98	12.94 %

Die bei der Darstellung des Guinaalbans erhaltene Guinagutta wurde wiederum in Chloroform gelöst und mittelst Alkohol gefällt.

Diese Operation wurde noch zwanzigmal wiederholt. Obwohl diese Operationen möglichst rasch ausgeführt wurden und jede Berührung der Guinagutta mit der Luft vermieden wurde, gelang es nicht, ein völlig albananfreies Produkt zu erhalten. Da sich in den letzten Fällungsflüssigkeiten jedoch nur Spuren von Albanan nachweisen ließen, wurde von weiteren Fällungen der Gutta abgesehen.

Die Guinagutta stellte eine rein weiße, amorphe Masse dar, die sich leicht in kaltem Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sowie in einem Gemisch von Petroläther und Toluol, desgleichen auch in heißem Äther löste. In Alkohol war sie völlig unlöslich. Aus der Ätherlösung schied sich die Gutta beim Erkalten quantitativ in Form weißer Flocken aus. Unter dem Mikroskop ließen sich kleine gekrümmte Nadeln beobachten.[1]) Beim Trocknen verfilzten sich diese Nadeln aber wieder zu einer festen weißen Masse.



Figur 61.
Guinagutta.

Guinagutta, die trocken aufbewahrt wurde, aber der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt war, färbte sich nach einigen Wochen rötlich. Unter Alkohol, sowie unter Äther aufbewahrte Guinagutta behielt jedoch das rein weiße Aussehen.

Für die Analyse wurde die aus heißem Äther beim Erkalten sich ausscheidende und unter Äther aufbewahrte Guinagutta verwendet. Vor jeder Analyse wurde eine kleine Menge rasch abfiltriert, zwischen Fließpapier abgepreßt und das noch ätherhaltige Präparat in einem gewogenen Platinschiffchen 4—5 Stunden lang in einem Kohlensäurestrom getrocknet. Zum Trocknen wurden Temperaturen von 60° C., 80° C. und 90—100° C. angewendet. Bei 60° C. sinterte die Gutta bereits stark zusammen und erschien glasartig durchsichtig; selbst bei 100° C. erfolgte aber noch keine Schmelzung. Nach dem Erkalten erschien die Gutta wieder rein weiß. Das getrocknete Präparat wurde im Kohlensäurestrom erkalten gelassen, alsdann rasch gewogen und analysiert.

---

[1]) Da es uns geglückt war, den Kohlenwasserstoff, die Gutta (Getahgutta), der Neu-Guinea-Guttapercha kristallinisch zu erhalten, liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß die Guttas der übrigen Guttaperchaarten nicht kristallinisch sind. Ja ich möchte sogar annehmen, daß man auch die Gutta des Kautschuk wird kristallinisch erhalten können, wenn man die Bedingungen kennt, unter denen sie kristallisiert. Keinesfalls möchte ich sie ohne weiteres unter die Kolloide rechnen, wie dies einige Kautschukforscher tun.

Die Analysen ergaben:

Getrocknet bei	C	H	Summa
60°	88.94%	13.15%	102.09%
80°	88.66 „	12.55 „	101.21 „
90—100°	87.49 „	12.28 „	99.77 „
90—100°	86.79 „	12.42 „	99.21 „
90—100°	86.17 „	12.68 „	98.95 „
90—100°	86.12 „	12.08 „	98.20 „

Da die im Kohlensäurestrom getrocknete Substanz zu keinem übereinstimmenden Resultate führte, vielmehr mit jeder weiteren Analyse der Kohlenstoffgehalt abnahm, wurde für die folgenden Analysen im Wasserstoffstrom getrocknet. Für diese wurde gleichfalls das Ätherpräparat benutzt. Die erhaltenen Zahlen zeigten bessere Übereinstimmung und lassen auf einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ schließen.

Getrocknet bei	C	H	Summa
90—100°	88.26%	11.64%	99.80%
90—100°	87.88 „	11.91 „	99.69 „
90—100°	88.21 „	12.15 „	100.36 „

Im Mittel	Berechnet für $C_{10}H_{16}$
C = 88.08	88.24%
H = 11.90	11.76%

Durch alkoholisches Kali wurde reine Guinagutta nicht angegriffen.

Es war also geglückt, fast sämtliche Bestandteile der Neu-Guinea-Guttapercha in kristallinischer Form zu isolieren, auch den Kohlenwasserstoff.

Guttapercha erleidet bekanntlich beim längeren Liegen an der Luft und besonders rasch, wenn sie starkem Sonnenlicht und Temperaturschwankungen ausgesetzt ist, mehr oder weniger weitgehende Zersetzungen. Weit mehr gilt dieses für reine Gutta. Bei diesem Veränderungsprozeß bilden sich aus dem vorher in Alkohol unlöslichen Teil der Guttapercha, der Gutta, alkohollösliche Produkte (Harz). Da nun die Harzkörper der Guttapercha von Palaquiumarten Zimtsäureester sind, lag natürlich die Vermutung nahe, daß sich bei diesem Umwandlungsprozeß derartige Zimtsäureester bilden. Zu diesem Zwecke haben wir völlig harzfreie Gutta in Chloroform gelöst, die Lösung auf Glasplatten ausgegossen und so papierdünne Felle von Gutta hergestellt. Diese Gutta in Fellen, die, wie die Analyse gezeigt hatte,

in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprach, setzten wir während einer Dauer von zwei Monaten der Einwirkung von Licht und Luft aus. Nach dieser Zeit waren die anfangs dehnbaren Felle spröde geworden und zerfielen schon beim bloßen Schütteln des Gefäßes, in dem sie aufbewahrt waren, zu einem Pulver. Diese veränderte Gutta (8 g) extrahierten wir mit Alkohol und stellten fest, daß sich alkohollösliche Produkte gebildet hatten. Die Menge des alkohollöslichen Anteils betrug etwa 10 %. Die Extraktionsflüssigkeit wurde heiß filtriert und erkalten lassen. Aus dem gelben Filtrat schied sich ein weißer Körper beim Erkalten aus, der aber nach wiederholtem Umkristallisieren selbst unter dem Mikroskop keine kristallinische Struktur erkennen ließ. Auch konnten wir bei der Behandlung dieser Abscheidung mit alkoholischem Kali keine Zimtsäure nachweisen. Die Abscheidungen wurden nun abfiltriert. Aus dem gelben Filtrate ließ sich durch Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser ein dem Fluavil ähnlicher Körper erhalten, der eine gelbe amorphe Masse darstellte. In diesem Körper ließ sich ebenfalls keine Zimtsäure bei Behandlung mit alkoholischem Kali nachweisen. Wie dieser Versuch also zeigt, hat sich die Vermutung, daß sich bei dem Zersetzungsvorgang Zimtsäureester bilden, nicht bestätigt.

Auch die aus Neu-Guinea-Guttapercha isolierten Körper wurden wieder mit den Cholesterinreagentien geprüft.

Phytosterinreaktionen.

0.002—0.003 g Substanz werden in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und unter guter Kühlung 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugesetzt. Farbenübergänge hintereinander beobachtet.

Substanz	Farbenübergänge nacheinander. Endreaktion nach 24 Stunden.
Phytosterin	vorübergehend rosenrot — blau — blaugrün.
β-Guinalban	vorübergehend rosa — kirschrot — orangebraun.
α-Guinalban	„ rosa — rosenrot — weinrot — bräunlichviolett.
γ-Guinalban	„ rosa — rosenrot — bräunlichrot — braunrot.
α-Guinafluavil	„ gelbrot — rot — rotbraun — braun.
β-Guinafluavil	„ gelbrot — rot — braunrot — braun.
Guinalbanan	„ rötlichgelb — rot — braunrot — braun.
β-Guinalbaresinol	vorübergehend rosenrot — kirschrot — violettrot — braun.
γ-Guinalbaresinol	„ rosenrot — kirschrot — rötlichbraun — braun.

0.002—0.003 g Substanz werden in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure durchschüttelt. Einige Tropfen der Chloroformlösung werden auf einer Porzellanschale verdunsten gelassen. (Tropfenfärbung.)

Substanz	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin	kirschrot, später violett	gelb	grüne Fl. der Schwefels.	blauviolett
α-Guinalban . . .	farblos	bräunlichgelb	grüne Fl. der Schwefels.	rötlich violett
β-Guinalban . . .	"	"	"	"
γ-Guinalban . . .	"	"	"	"
α-Guinafluavil . . .	"	rötlichgelb	" (schwach)	"
β-Guinafluavil . . .	"	"	"	"
Guinalbanan . . .	"	gelbbraun	—	violett
β-Guinalbaresinol .	schwach rosa oder farblos	schwach gelb	grüne Fl. der Schwefels.	rötlich violett
γ-Guinalbaresinol .	"	"	"	"

Substanz	Einige Milligramme auf dem Uhrglase mit konzentrierter Schwefelsäure benetzen	Dasselbe mit rauchender Salpetersäure
Phytosterin	sofort orangegelb gefärbt	farblos
β-Guinalban	sofort gelb, allmählich gelöst	nach kurzer Zeit rot, nicht gelöst
α-Guinalban	sofort gelb, nicht gelöst	nach einiger Zeit gelb, dann rot; nicht gelöst
γ-Guinalban	Substanz rötlichgelb, allmählich gelöst	nach kurzer Zeit rot, nicht gelöst
Guinalbanan	sofort rotbraun, nicht gelöst	sofort rotbraun, gelöst
α-Guinafluavil	sofort braunorange, allmählich gelöst	Substanz bräunlichgelb gelöst
β-Guinafluavil	wie α-Guinafluavil	wie α-Guinafluavil
β-Guinalbaresinol . . .	rötlichgelb, sofort gelöst	rötlich gelb, später rein gelb
γ-Guinalbaresinol . . .	wie β-Guinalbaresinol	Substanz rötlichgelb

Einige Milligramme werden in Chloroform gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig unterschichtet. Die auftretenden Zonenbildungen werden innerhalb einer Viertelstunde, nach 24 Stunden und nach 2 Tagen beobachtet (Tschirchsche Reaktion).

60*

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
Phytosterin	Nach kurzer Zeit schwach gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht. Mitte bald rosa.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: intensiv gelbrote Zone. Mitte: lebhaft violett. Oben: farblos. Fluoreszenz in der Schwefelsäure.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: rötlichbraun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.
α-Guinalban . . .	Nach einer Viertelstunde schwach gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und grüne Fluoreszenz zeigt.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: farblos. Oben: farblos oder schwach rosa. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: farblos. Fluoreszenz nur in der gelbroten Zone.
β-Guinalban . . .	Wie α-Guinalban.	Wie α-Guinalban.	Wie α-Guinalban.
γ-Guinalban . . .	Wie α-Guinalban.	Wie α-Guinalban.	Wie α-Guinalban.
α-Guinafluavil . . .	Sofort tief gelbrote Zone an der Berührungsfläche. Zunächst keine Fluoreszenz.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: tief gelbrote Zone. Mitte: schwach rosa oder farblos. Oben: schwach gelb oder farblos. Fluoreszenz in der Chloroformschicht.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: farblos oder gelblich. Schwache Fluoresz. in der gelbroten Zone und der Chloroformschicht.
β-Guinafluavil . . .	Wie α-Guinafluavil.	Wie α-Guinafluavil.	Wie α-Guinafluavil.
Guinalbanan . . .	Sofort rotbraune Zone. Keine Fluoreszenz.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: rotbraune Zone. Mitte: rosa oder farblos. Oben: farblos. Keine Fluoreszenz.	Unten: farblos. Darüber: rotbraune Zone. Chloroform: schmutziggelb. Keine Fluoreszenz.
β-Guinalbaresinol .	Nach kurzer Zeit gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und grüne Fluoreszenz zeigt. Chloroform bald rosa.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: rötlich violett. Oben: schwach rosa. Fluoreszenz in der oberen Schicht.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: schwach rötlich-violett. Meergrüne Fluoreszenz in der gelbroten Zone und der Chloroformschicht.

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
γ-Guinalbaresinol .	Wie β-Guinalbaresinol.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: gelblich. Oben: rosa. Fluoreszenz in den oberen Schichten.	Wie β-Guinalbaresinol.

Auch die aus Neu-Guineaguttapercha isolierten Körper zeigten also phytosterinähnliche Reaktionen.

Nachdem von uns festgestellt war, daß die Balata (s. d.) keine Zimtsäureester enthält, während in der Guttapercha von Sumatra und der von Deutsch-Neu-Guinea Zimtsäureester nachgewiesen worden waren, lag es nahe, die Frage zu prüfen, ob etwa dies ein durchgreifender, praktisch verwertbarer Unterschied zwischen Balata und Guttapercha sei.

Wir haben daher — die Untersuchung wurde mit Herrn Schereschewski durchgeführt —, da sich in meiner Sammlung eine Anzahl von Guttaperchasorten befand, die von bestimmten Bäumen seinerzeit durch Burck gesammelt und von mir 1889 aus Indien mitgebracht worden waren, im Jahre 1905 zunächst an diesen festzustellen gesucht, ob jede Guttapercha Zimtsäureester enthält.

Es wurden zu diesem Zwecke folgende Guttaperchasorten der Hydrolyse mit 10%igem alkoholischem Kali unterworfen und die Hydrolysate auf Zimtsäure geprüft:

	Aussehen:
Guttapercha von Payena Leerii aus Borneo (1887)	leicht zerreiblich
„ „ „ „ „ Sumatra (1887) . . .	
„ „ P. Leerii gemischt mit Njatuh Simeneg .	leicht zerreiblich
„ „ Palaquium obscurum aus Sumatra (1887) Balam doerian (Soepajang) . .	braun, leicht zerreiblich
„ „ „ oblongifol. aus Java (1887) .	hell, elastisch
„ „ „ Vrieseanum aus Sumatra . . .	hell, elastisch, nur sehr wenig bröckelig
„ „ „ borneense aus Borneo	grau, elastisch
„ „ „ Lobbianum	spröde, außen schokoladenbraun, innen grau

Guttapercha von Palaquium Treubii aus Banka, Pal. Treub. (gemischt mit Dammar?) . .	spröde, leicht zerreiblich
„ „ „ Treubii aus Banka, Getah dadan	nur äußerl. spröde
„ „ unbekannter Spezies aus Soepajang, Balam Temboga, Aër boesoeg	schwach gelblich und leicht zerreiblich
„ „ unbekannter Spezies, Getah Pertjah (mit Dammar gemischt?)	außen spröde, innen elastisch
„ „ Palaquium Pisang aus Sumatra	rötlich, elastisch
„ Handelsmaterial, großer viereckiger Kuchen .	dunkel, elastisch
„ „ großes rundes Brot	hell, bröckelig
„ „ aus Borneo in Flaschenform	rötlich, elastisch.

Das Ergebnis war:

Keine Zimtsäure bei:	Dagegen gaben Zimtsäure:
Payena Leerii (beide Muster)[1]	Palaquium oblongifol. sehr reichl. Zimtsäure. (Schmelzp. des Albaresinols: 163—164°.)
Palaquium Vrieseanum	„ Lobbianum reichlich Zimtsäure.
„ borneense	„ Pisang sehr reichlich Zimtsäure.
„ Treubii (beide Muster)[2]	Handelsmaterial braun sehr reichlich Zimtsäure.
Balam Temboga	„ hell Schmelzpunkt (des Albaresinols: 157—160°).
Getah Pertjah (mit Dammar gemischt?)	„ in Flaschenform.

Keine Zimtsäure wurde abgeschieden, aber ein angenehmer Geruch trat bei Behandlung mit Kaliumpermanganat auf bei Palaqu. obscurum.

Die An- bezw. Abwesenheit von Zimtsäureestern ist also kein durchgreifender Unterschied zwischen der Balata und der Guttapercha, vielmehr gibt es auch Getahs, die zimtsäurefrei sind.

Neuerdings haben dann van Romburgh und Cohen[3]) gezeigt, daß in den Guttaperchas von Payena Leerii und von Dyera-Arten (Djelutung) β-Amyrinacetat enthalten ist, daß der bei 234—235° schmelzende Körper β-Amyrinacetat ist. Den gleichen Körper fand Marek im Milchsaft von Asclepias syriaca.[4]) Und auch das Paltreubin, das Jungfleisch und Leroux[5]) in der Guttapercha von Palaquium Treubii fanden, dürfte wohl Amyrinacetat und der Paltreubinalkohol Amyrin oder ein verwandter Körper gewesen sein. Sie formulieren $C_{30}H_{50}O$.

[1]) Auch van Romburgh fand die Getah von Payena Leerii zimtsäurefrei.

[2]) In Getah von Palaquium Treubii fand van Romburgh Zimtsäure.

[3]) Occurence of β-Amyrine acetate in some varieties of gutta percha, Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Jan. 1906.

[4]) Journ. prakt. Chem. 68 (1903), S. 385 u. 449.

[5]) Compt. rend. 142, p. 1218.

Übersicht der aus Guttapercha isolierten Substanzen:

Neu-Guinea-Guttapercha.

Substanz	Schmp.	C	H	Formel [1])	Ber. a. d. Formel C	Ber. a. d. Formel H
Guinagutta	—	88.08	11.90	$C_{10}H_{16}$	88.24	11.76
Guinalbanan	62°	84.75	12.93	$C_{48}H_{88}O$	84.71	12.94
α-Guinalban . . . . . . (Nadelalban)	171°	85.59	11.72	$C_{42}H_{70}O$	85.42	11.86
β-Guinalban . . . . . . [Kristall-(blättchen)-alban]	136°	84.91	10.11	$C_{22}H_{32}O$	84.62	10.26
γ-Guinalban . . . . . . (Sphaeritalban)	111°	84.47	10.24	$(C_{22}H_{32}O)_4$	84.62	10.26
α-Guinafluavil	83°	83.34	11.50	$(C_{22}H_{36}O)_3$	83.54	11.39
β-Guinafluavil	72°	81.46	11.18	$C_{15}H_{24}O$	81.82	10.91
β-Guinalbaresinol	104°	—	—	—	—	—
γ-Guinalbaresinol	168°	83.84	11.87	$C_{26}H_{44}O$	83.87	11.83
α-Guinafluaviloresinol . .	136°	80.43	12.36	$C_{28}H_{48}O_2$	80.77	11.54

Sumatra-Guttapercha.

Substanz	Schmp.	C	H	Formel [1])	Ber. a. d. Formel C	Ber. a. d. Formel H
Sumagutta	—	—	—	—	—	—
Sumalbanan	61°	86.07	10.57	$C_{30}H_{44}O$	85.71	10.48
α-Sumalban	228°	84.74	9.41	$C_{60}H_{80}O_3$	84.91	9.43
(Kristallalban)				$C_{40}H_{52}O_2$	85.10	9.57
β-Sumalban . . . . . . (Sphaeritalban)	152°	82.52	10.05	$C_{30}H_{44}O_2$	82.57	10.09
γ-Sumalban . . . . . . (Isosphaeritalban)	142°	82.27	10.28	$C_{30}H_{44}O_2$	82.57	10.09
α-Sumalbaresinol	207°	84.38	11.37	$C_{26}H_{42}O$	84.22	11.45
				$C_{50}H_{80}O_2$	84.27	11.24
				($C_{30}H_{50}O$ [2])	84.51	11.74
β-Sumalbaresinol	151°	84.20	11.27	$C_{50}H_{80}O_2$	84.27	11.24
				$C_{24}H_{38}O$	84.11	11.21
				($C_{30}H_{50}O$ [2])	84.51	11.74
γ-Sumalbaresinol	171°	83.55	11.23	$C_{40}H_{64}O_2$	83.33	11.11
Sumafluaviloresinol . . .	—	—	—	—	—	—

[1]) Die Formeln sind vorläufige.

[2]) Dies ist die Formel des Amyrins.

2. Ardisiaharz oder Getah adjak.

Der eingetrocknete Milchsaft von Ardisia fuliginosa Bl., einer zu den (den Sapotaceen benachbarten) Myrsinaceen gehörenden Pflanze gelangt neuerdings in den Handel. Er heißt in Java Getah adjak. Er enthält 2 krist. gelbe Körper der Formel $C_{35}H_{46}O_{10}$, das α- und β-Ardisiol[1]). Schmelzpunkt 107 resp. 183°.

3. Madár Guttapercha

(von Calotropis gigantea R. Br.).

Die über ganz Indien verbreitete Asclepiadacee Calotropis gigantea R. Br. = Madár, mandara, ák, arka, akra (in den indischen Dialekten) liefert die sog. Madár-Guttapercha.[2]) Warden fand (1885) in ihr sowohl Alban (Madár-alban) als Fluavil neben Gutta. Nach Obach ist diese Guttapercha unbrauchbar.

4. Bresk von Borneo.

Unter dem Namen Bresk wird aus dem Milchsafte der Apocynee Dyera costulata Hook. fil. durch Koagulation ein Produkt gewonnen, das minderwertiger Guttapercha gleicht. In demselben fand Sack und Tollens neben Kautschuk (d. h. Gutta) Alstol (Schmelzpunkt 158°, $C_{24}H_{38}O$), Alstonin ($C_{14}H_{22}O$) und Isoalstonin[3]) (s. oben S. 933).

5. Eucommia-Guttapercha.

Die nach E. Weiß[4]) an Milchsaftgefäßen reiche chinesische Trochodendracee Eucommia ulmoïdes Oliv. liefert, wie Dybowski und Fron fanden,[5]) bei der Extraktion mit Toluol ein gutes Guttapercha ähnliches Produkt.

---

[1]) Greshoff en Sack, bijdrage tot de Kennis van Ardisia-hars („Getah-adjak"). Pharm. Weekbl. 1903. No 7, S. 127.

[2]) Ausführliche Mitteilungen über den Baum und seine Produkte in Watts, Diction. of economic. prod. of India II, S. 34.

[3]) Ber. d. chem. Ges. 1904, S. 4110 u. Sack, Dissertat. Göttingen 1901.

[4]) The Caoutch. cont. cell of Eucom. Tr. Linn. Soc. 2 Ser. III T. 7 p. 243. Auch Kew. Bull. 1901.

[5]) Compt. rend. 129 (1899) p. 558.

6. Bassia-Guttapercha.

Daß auch Bassiaarten, z. B. Bassia latifolia Roxb. (die sog. Mohwa), Bassia (Butyrospermum) Parkii G. Don. einen Guttapercha ähnlichen Milchsaft liefern, ist besonders durch Heckel und Schlagdenhauffen[1]) bekannt geworden.

Die daraus dargestellte Guttapercha enthielt aber nur 14% Gutta und war daher unbrauchbar (Obach).

Als unbrauchbare Ersatzmittel der echten Guttapercha erwiesen sich auch (nach Obach) die Getah-ähnlichen Produkte von Bassia elliptica Dalzell (= Pauchontee) in Malabar und Mimusops alata Allem. (= Massaranduba) in Brasilien.

Nur die sog. Karitegutta (Gutta-Shea, Schi-Gutta) kommt auch jetzt noch in den Handel, sie gehört aber zu den „Pseudoguttas" (J. Collins) und kann nach Jackson die echte Guttapercha nicht ersetzen. Sie wurde von J. Hoocker (1878) als Guttaperchaersatz empfohlen.

Die Gutta des in ganz Westafrika heimischen Karite- oder Schibaumes, Butyrospermum Parkii (G. Don) Kotschy, wurde zuerst von Heckel und Schlagdenhauffen[2]) (1885), dann von Rançon (1891) und Coppin (1893) beschrieben. Ackermann[3]) erhielt bei der Analyse 92% Gutta, 5.8% Alban, 2.2% Fluavil. Heckel und Schlagdenhauffen 91.5% Gutta, 5.5% Alban, 3% Fluavil.

Sérullas und Hourant schlagen vor, die Karitegutta durch Ausziehen mit Toluol und Niederschlagen mit Aceton zu reinigen. Frank und Marckwald[4]) fanden: Gutta 25.20%, Harz 57.13. Die gereinigte Gutta zeigte die Zusammensetzung C = 81.26 H = 10.43.

Ackermann glaubt, daß die Handelsprodukte von zwei verschiedenen Bäumen geliefert werden.

---

[1]) Heckel und Schlagdenhauffen, Über die Guttapercha von Bassia Parkii und ihre chemische Zusammensetzung. Compt. rend. (1885) 101, p. 1069 (Ber. d. chem. Ges. 19 (1886). — Sur un latex de Bassia latifolia. Compt. rend. 107 (1888). — Sur la constitut. chim. et la valeur industrielle du latex concrété de Bassia latifolia. C. r. 108 (1889). Heckel, Sur un nouvel arbre à gutta-percha. Compt. rend. 1885 p. 1238 und la Nature 1885, p. 325 u. 405.

[2]) S. oben.

[3]) Rev. chim. industr. 1904 durch Gummizeit 1905.

[4]) Gummizeitung 19 S. 167.

Neuerdings untersuchte Fendler[1]) die Karitegutta. Er fand, daß bei der Verseifung des alkoholischen Auszuges sämtlicher Muster mit Kali Zimtsäure abgespalten wird. Die Gutta zeigte folgende Zahlen:

	I	II	III	Berechnet für $C_{10}H_{16}$
C =	86.93	87.07	87.29	88.14 %
H =	10.93	10.98	11.21	11.86 %

Sie enthielt also sauerstoffhaltige Körper. Er gibt folgende Tabelle über die Zusammensetzung der ihm vorliegenden, von Kerstling in Lama (Transkarágebiet) gesammelten, 6 Muster.

	Mineral-bestandteile	Harz	Guttaähnliche Bestandteile
Älteres geronnenes Sekret von B. P. .	7.01	50.5	25.61 %
Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	0.80	78.5	19.8 %
Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	5.2	65.0	19.0 %
Frisches, mit Wasser versetztes und mit Ammoniak konserviertes Sekret . . .	0.6	76.0	21.2 %
Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	6.5	74.5	15.0 %
Frisches, an der Luft eingetrocknetes Sekret	7.8	56.0	17.7 %

Auch Fendler hält die Karitegutta für keinen brauchbaren Ersatz der Guttapercha.

7. Guttapercha von Guengen.

Diese mir von Prof. Heckel gesandte Gutta von Guengen oder Gwengen (par Bamboo Crock, Afrique orientale portugaise) enthält, wie Versuche, die ich mit Herrn Zieser ausführte, zeigen, neben einem Sphaeritalban einen prachtvoll kristallisierenden, wasserlöslichen dambonitartigen Körper. Die Provenienz dieser Guttapercha ist nicht bekannt.

Von Girard[2]) wurde in einem Kautschuk von Borneo und zwar in der eingeschlossenen, durch starken Druck abgepreßten Flüssigkeit

[1]) Z. Kenntn. d. Sekret. von Butyrosperm. Parkii, Notizbl. d. k. bot. Gart. Berlin IV, Nr. 37 1906, S. 213. Vgl. auch Engler, Ebenda IV, S. 166.

[2]) Girard, Zeitschrift für Chemie 1869, S. 66 und 1871 S. 335. Jahresb. f. Chem. 1873 S. 834. Bull. soc. chim. 21, p. 220. Maquenne, Ann. de chim. (6) 12 S. 570 und (6) 22 p. 267.

ein Monomethyläther der i-Inosites (der sog. Dambose) gefunden und von ihm Bornesit genannt. Er gibt dem in vierseitigen, rhombischen Prismen kristallisierenden, bei 175° schmelzenden, rechtsdrehenden, wasserlöslichen Körper die Formel $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}H_6 \cdot CH_3$.

In einem, n'dambo genannten Lianenkautschuke von Gabon wurde an der gleichen Stelle ein Dimethyläther des i-Inosites gefunden, den Girard Dambonit nannte. Er gibt dem in schiefen Prismen kristallisierenden, bei 195° schmelzenden, optisch inaktiven, wasserlöslichen Körper die Formel $C_8H_{16}O_6 + 3\,H_2O = C_6H_{10}O_6(CH_3)_2 \cdot 3\,H_2O$.

In einem madagassischen Kautschuk (Mateza roretina) fand sich der Matezit (Pinit), der Monomethyläther der d-Inosites. Derselbe $[(OH)_5C_6H_6 \cdot OCH_3]$ ist sehr leicht löslich in Wasser und kristallisiert daher schwer. Er schmilzt bei 186°.

Das von Weber in dem Milchsafte der Castilloa gefundene Glycosid lieferte bei der Hydrolyse gleichfalls Dambonit (neben einem Aesculin-artigen Körper).

Diese Körper würden also in die, von mir nicht akzeptierte, Klasse der wasserlöslichen Resinoide (Brandes) gehören.

Der von uns aus Guengengutta isolierte, wasserlösliche, in schönen Nadelbüscheln kristallisierende, Dambonit-artige Körper schmolz scharf bei 203° und ergab bei der Analyse:

C = 45.207 %
H = 8.041 %

Darnach wäre es kein Dambonit. Es konnte aber nur eine Analyse gemacht werden.

Das Sphaeritalban der Guengengutta wurde durch Alkohol in vier Substanzen zerlegt.

I. Unter 50° in 80% Alkohol löslich. Schmpkt. 157—158°.

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Sphaeritalban aus Sumatraguttapercha Schmpkt. 152°) lieferte	
C = 82.88	82.52	82.17 %
H = 10.46	10.05	10.44 %

II. Zwischen 50 und 60° in 80% Alkohol löslich. Schmpkt. 164—165°.

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Isosphaeritalban aus Sumatraguttapercha lieferte
C = 82.002	82.27 %
H = 10.690	10.28 %

III. Zwischen 60 und 80° in 80% Alkohol löslich. Schmpkt. 167—168°.

Gefunden
(Mittel aus 2 Analysen)
C = 81.919%
H = 10.880%

IV. In der Siedehitze in 96% Alkohol löslich. Schmpkt. 168—169°.

Gefunden
(Mittel aus 2 Analysen)
C = 80.85%
H = 10.152%

II und III dürften identisch sein.

8. Balata.

Unter dem Namen Balata kommt besonders aus Holländisch- und Britisch-Guyana ein Produkt in den Handel, welches den wichtigsten Ersatz der Guttapercha darstellt.

Im Jahre 1857 wurde die Balata in Europa durch Bleekrode[1]) bekannt, der das Produkt nach seiner Herkunft „Guttapercha von Surinam“ nannte. In den Handel kommt das Produkt in Form von lederartigen, elastischen, außen braunen, innen ebenfalls braunen oder grauweißen Platten, die bei 49—50° erweichen, plastisch werden und bei 149—150° schmelzen.

Die Stammpflanze der Balata, der Bullet tree, Bully tree oder Bolletrie = Kugelbaum, Mimusops globosa Gärtn.[2]) (M. Balata Crueg.) findet sich im nördlichen Südamerika und auf den Antillen (Jamaika, Trinidat, Venezuela, Britisch- Holländisch- und Französisch Guyana) und wird besonders in Guyana auf Balata ausgebeutet.[3])

Früher wurde (z. B. in Jamaica) der Baum gefällt und die Rinde ringförmig angeschnitten, ähnlich wie bei der Gewinnung des Guttapercha in Sumatra. Jetzt wird der Baum stehen gelassen und (z. B. in Surinam) in der Weise angezapft, daß man bis 6 m vom Boden hinauf die Rinde durch lange rechts- und links-schräge Einschnitte verletzt, die so angeordnet sind, daß der Milchsaft von einem Ein-

[1]) S. Bleekrode, Guttapercha of Surinam. Journ. of soc. of arts, London, 1857, p. 625. Walker legte 1860 der Soc. of arts Proben der Balata vor, vgl. ferner Pseudo-Guttapercha in Pharm. Journ. 14 (1883) 104.

[2]) Nach freundlicher Auskunft von Herrn Dr. Greshoff.

[3]) De Balbian Verster, Eigen Haard, Amsterdam 1898. Bleekrode, de Surinamsche Getah Pertjah, de Volksvlijt, Amsterdam 1857 u. Journ. Soc. of arts 1857. Obach, Cantor Lectures on Guttapercha, London 1898. Heckel und Schlagdenhauffen, Rech. sur les Guttaperches fournies par les Mimusops etc. Journ. pharm. lorraine 1889.

schnitt zum andern läuft, bis er schließlich aus dem untersten in eine darunter gestellte oder am Baume angebrachte Calebasse fließt (Fig. 62).



Figur 62.
Anschlagen der Balatabäume durch die Eingeborenen.
Nach Obach, Guttapercha.

Der Inhalt der Calebasse wird in ein Henkelgefäß (Gooba) übergeschüttet und das Ganze dann in der Estate eingedampft.

Die bisherigen chemischen Untersuchungen der Balata erstreckten sich nur auf die quantitative Bestimmung des Harz- und Guttagehaltes. (Als „Harz“ werden bekanntlich die alkohollöslichen Bestandteile der Guttapercha bezeichnet.) Sie sind von Obach[1]) und Surie[2]) ausgeführt. Mit Ausnahme einer von Sperlich[3]) mitgeteilten Elementaranalyse der Gutta sind die Bestandteile der Balata überhaupt noch nicht näher untersucht worden.

Der Harzgehalt der Balata ist ein bedeutend größerer als der der Guttapercha. Während gute Guttapercha nur etwa 1 Teil Harz auf 5 Teile Gutta enthält, kommen bei Balata ungefähr 4 Teile Harz auf 5 Teile Gutta.

Obach und Surie, die sehr viele Proben verschiedener Herkunft und verschiedenen Alters untersuchten, geben darüber an:

	nach Obach	nach Surie
Wassergehalt . .	2.0— 5.3	3.8 — 4.6 %
Harz	34.6—40.3	40.57—43.55 %
Gutta	41.5—43.5	48.18 - 49.5 %
Rückstand . . .	9.9—14.5	8—10 %

Der Harzgehalt ist ein höherer, ja übertrifft noch den Gehalt an Gutta, wenn das Produkt mit anderen Milchsäften vermischt ist. Besonders ungünstig beeinflußt die Zusammensetzung ein häufig vorgenommener Zusatz von sogen. cow-wood-Milch von Tabernaemontana utilis, einer Apocynee.

Eine Untersuchung dieses Milchsaftes ist ebenfalls von Surie ausgeführt worden. Derselbe erhielt durch Kochen des Milchsaftes behufs Koagulation eine zähe, klebrige, nicht fest werdende Substanz, die in sehr bedeutender Menge Harz, nämlich 91%, enthielt gegen nur etwa 1—2% Gutta.

Von sehr großer Bedeutung für die Zusammensetzung der Balata ist die Art und Weise ihrer Darstellung aus dem Milchsaft. Das Produkt wird nach 2 verschiedenen Methoden aus dem Milchsaft gewonnen, entweder durch Kochen desselben bis zur Koagulation oder durch Eintrocknen an der Sonne. Beide Produkte sind analysiert worden,[4]) und es ist die Zusammensetzung der durch Kochen hergestellten Balata = 51.7% Gutta, 48.3% Harz; das durch Eintrocknen an der Sonne gewonnene Produkt dagegen enthält 36.6% Gutta und 37.0% Harz.

Die die Balata braunfärbende Substanz, in dem ursprünglichen Milchsaft nicht vorhanden, ist nach Bleekrode Gallussäure; sie entsteht erst durch Einwirkung der Luft. (?) In dem Milchsaft wird diese braune Färbung sofort durch Zusatz von Ammoniak hervorgerufen.

Oudemans[5]) fand in Guttapercha aus Surinam sehr wenig Alban und etwas weißes, dem Fluavil ähnliches Harz. Über das Harz sagt Obach: Dasselbe

[1]) Die Guttapercha, Dresden 1899, Steinkopf & Springer.

[2]) Untersuchung über die Balata. Pharm. Weekblad voor Nederland 1902, S. 1017.

[3]) Sitzungsber. d. k. Akad. zu Wien, 1869, 59, S. 107.

[4]) Bull. of Miscell. Inform. of Trinidad. Botan. Departm. III, Part. XI, 1899, Nr. 19, p. 177. An analysis of sun-dried Balata Latex (durch Just, botan. Jahresber. 1899, S. 117).

[5]) Oudemans, Scheik. Onderz. II deel, 3. Stuk, Onderz. 291 und Jahresb. d. Chem. 1859.

bildet eine weiche, hellgelbe bis hellbraune Masse. Mit kochendem Alkohol behandelt, fällt aus dieser Lösung bei Abkühlung das Alban als weißes, kristallinisches Pulver aus. Das Fluavil bleibt in Lösung und wird hieraus durch Verdampfen des Alkohols gewonnen. So wurde gefunden, daß das Harz aus ungefähr 2 Teilen Alban und 3 Teilen Fluavil besteht.

Surie erhält das Harz als braune, durchsichtige, feste Masse. In Methylalkohol gelöst, scheidet es sich bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels als feste, weiße Masse aus.

Mit konzentrierter H_2SO_4 gibt das Harz gelbrote bis orangerote Färbung, die bei längerem Stehen oder Erwärmen in Braunrot übergeht.

Eine charakteristische Reaktion ist folgende: Wird das Harz mit Benzin kalt extrahiert und diese Lösung auf eine Schicht starker Salpetersäure gegossen, dann färbt sich die Säure gelbgrün bis smaragdgrün (bei cow-wood-Milchsaft vorübergehend rosenrot).

Von der Gutta sagt derselbe Autor: Sie bildet, sowohl durch freiwillige Verdunstung der Benzinlösung, als durch Eingießen in Alkohol gewonnen, eine weiße, wenig biegsame, harte Masse, die sich in konzentrierter H_2SO_4 mit roter bis braunroter Farbe löst.

In dem nach Ausziehen des Harzes mittelst Alkohol und der Gutta mittelst Benzin verbleibenden Rückstand erhielt Surie die Kohlehydratreaktion mit α-Naphtol-Schwefelsäure und ebenso deutlich die Reaktion auf Eiweißstoffe durch Millons Reagens. Die Eiweißstoffe durch Bestimmung des Stickstoffes, nach der Kjeldahlschen Methode berechnet, betrugen 41.3% dieses Rückstandes.

Doch sind mit diesen Bestandteilen der Balata weitere Untersuchungen nicht ausgeführt worden. Nur von der Gutta liegt eine Analyse vor, und zwar, wie schon erwähnt, von Sperlich.

Derselbe verwendete das aus Schwefelkohlenstoff nach Verdunstung des Lösungsmittels in Form eines weißen Häutchens zurückbleibende Material. Dasselbe wurde mehrmals mit Ätheralkohol ausgekocht, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet und kurz vor der Analyse nochmals im Platinschiffchen bei 110° getrocknet. Er fand folgende Werte:

	1.	2.	Mittel
C =	88.34	88.64	88.49
H =	11.44	11.31	11.37.

Harries,[1]) der aus gereinigten Kautschukarten durch geeignete Behandlung mit trockenem Salpetrigsäuregas Nitrosite darstellte, hat auch die Kohlenwasserstoffe aus Guttapercha und Balata daraufhin untersucht. Aber beide gaben nicht so zufriedenstellende Resultate wie die Kautschukpräparate bei der Analyse der entstandenen Nitrositkörper. Während aus Guttapercha ein Körper erhalten wurde mit den gleichen Eigenschaften und demselben Zersetzungspunkt, 160—161°, wie das aus Kautschuk dargestellte sogen. „Nitrosit c", erhielt er aus der Balata-Gutta ein Nitrosit, das nach dreimaligem Lösen in Essigäther und Äther den Zersetzungspunkt 155° zeigte und dessen Zusammensetzung am wenigsten gut der aufgestellten Formel $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ entsprach. Hierfür berechnet erhält man folgende Werte:

Berechnet: C = 41.42, H = 5.19, N = 14.53
Gefunden: C = 43.27, H = 5.74, N = 12.34 bezw. 13.67.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1903, 1937 und Chem.-Ztg. 1904, Nr. 15, S. 173.

Er kommt zu dem Schluß, daß man hierdurch vielleicht die Balata von der Guttapercha wird unterscheiden können.

Die Balata habe ich mit Herrn Schereschewski untersucht.[1])

Das Material verschaffte uns Herr Dr. Greshoff in Haarlem. Es bestand aus dünnen, außen rötlich braunen, innen weißlich grauen Platten von großer Elastizität. Trotz der Aufbewahrung in einem hellen Glase bei gewöhnlicher Zimmertemperatur hatte das Material durch Luft und Licht äußerlich nicht gelitten. Zur Feststellung der Löslichkeit wurde das Material fein zerschnitten mit den einzelnen Lösungsmitteln in der Siedehitze erschöpft.

Es wurde gefunden: in siedendem Wasser löslich 5.7, in Alkohol 41.5, Aceton 42.5, Äther 87.0, schon durch gelindes Erwärmen in Chloroform löslich 86.8%. Der Feuchtigkeitsgehalt, bestimmt durch den Gewichtsverlust nach mehrstündigem Trocknen bei 110° betrug 1.72, der Aschegehalt 0.96, Harz (durch Erschöpfen mit siedendem Alkohol erhalten) 41.5, Gutta, Balagutta (durch Erschöpfen des entharzten Produktes mit Chloroform) 45.3%. Der Rest sind Verunreinigungen.

Die wasserlöslichen Bestandteile. Zunächst wurde festgestellt, ob in dem Material eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, ätherisches Öl oder dergl., vorhanden ist. Zu diesem Zwecke wurde ein größerer Teil des Materials der Destillation mittelst Wasserdampf unterworfen. Das Destillat war klar, farb- und geruchlos und gab beim Schütteln mit Äther an diesen nichts ab. Daher konnte sogleich mit Wasser ausgekocht werden.

500.0 des Materials wurden zerkleinert und mit Wasser gekocht. Dieses wurde nicht angesäuert, um die in Lösung gehenden Bestandteile nicht zu verändern. Das Wasser wurde anfangs dunkelbraun gefärbt. Nach mehrmals wiederholtem Auskochen mit neuen Mengen Wasser wurde dieses immer heller, bis schließlich nichts mehr aufgenommen wurde. Das Material, das in dem siedenden Wasser erweichte, wurde mit dem Wasser malaxiert, auseinandergezogen und vor jeder Extraktion von neuem zerschnitten.

Die Filtrate, besonders die letzten, weniger gefärbten, zeigten eine Trübung, die auch durch wiederholtes Filtrieren nicht zu beseitigen war. Nach Konzentration der vereinigten Filtrate wurde eine dunkelbraune, trübe Flüssigkeit erhalten, die nur sehr langsam durch Absetzen eines feinen, hellbräunlichen Pulvers sich klärte. Das Filtrat wurde mit Alkohol versetzt, bis keine Fällung mehr entstand.

---

[1]) Tschirch und Schereschewski, Über Balata. Arch. d. Pharm. 1905, S. 358.

Das ausgefällte Produkt, das „Gummi", war gelbbraun gefärbt und wurde auch durch wiederholtes Lösen und Fällen nicht heller erhalten.

Wohl aber gelang es, durch einen Zusatz von Gerbsäurelösung die das „Gummi" verunreinigenden Stoffe zu entfernen. Diese erwiesen sich als Eiweißstoffe. Dieselben sind zum Teil in Wasser unlöslich. Sie bewirkten die Trübung der wässerigen Auszüge, die erst nach längerem Stehen durch Absetzen sich klärten.

Zum größeren Teile waren die Eiweißstoffe aber in Wasser löslich. Diese wurden vom Gummi bei seiner Fällung stets mitgerissen und waren auch durch wiederholtes Lösen und Fällen des Gummis aus diesem nicht zu entfernen.

Durch Gerbsäure wurden aus der wässerigen Lösung des Gummi und der Eiweißstoffe nur diese letzteren gefällt. Das Fällungsprodukt war braun und gab mit Millons Reagens beim Erwärmen deutliche Rotfärbung. Diese Eiweißreaktion trat auch sehr deutlich auf mit dem aus den wässerigen Lösungen der Balata bei längerem Stehen sich abscheidenden Pulver. Ebenso zeigte der bei der Behandlung der Balata mit Wasser, Alkohol und zuletzt Chloroform als unlöslich zurückbleibende Anteil diese Reaktion.

Von den durch Gerbsäure gefällten Eiweißstoffen wurde die Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt. Das Filtrat war klar und ließ auf Alkoholzusatz das Gummi bedeutend heller ausfallen, das dann durch mehrmaliges Lösen und Fällen gereinigt wurde. Dann wurde das Gummi schnell filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und unter möglichstem Luftabschluß im Vakuumexsikkator getrocknet. Das so erhaltene Produkt war rein weiß. Die Ausbeute betrug ca. 1.5 % der in Arbeit genommenen Balata. Es gab die Millonsche Eiweißreaktion nicht. Dagegen gab das Produkt die Reaktion auf Kohlehydrate (mit α-Naphtol-Schwefelsäure) sehr deutlich, ebenso folgende Furfurolreaktionen:

Ein mit Xylidin-Eisessiglösung befeuchtetes Papier, in das Rohr, in dem eine Probe der Substanz bis zur Verkohlung erhitzt wird, eingesenkt, wird intensiv rot gefärbt (Schiffsche Reaktion).

Auch beim Kochen einer Probe mit verdünnter H_2SO_4 wird ein über das Röhrchen gehaltenes, mit Anilinacetat getränktes Papier durch das überdestillierende Furfurol sehr deutlich rot gefärbt.

Des weiteren war festzustellen, ob das Gummi Stickstoff enthielt. Der übliche N-Nachweis mit metallischem Na versagte. Jedoch traten die Pyrrolreaktionen ein.[1])

[1]) Vgl. Tschirch und Stevens, Die Gummienzyme (Gummasen), speziell der Nachweis des Stickstoffes in ihnen. Pharm. Zentralh. 1905.

Wurde nämlich eine Probe des Gummis mit geschmolzenem Kali im Reagensrohre erhitzt, so wurde ein in das Rohr eingesenktes, befeuchtetes rotes Lackmuspapier gebläut, und ein mit HCl befeuchteter Fichtenspan wurde rot. Ein Geruch nach Ammoniak war jedoch nicht zu bemerken.

Die Reaktion auf Oxydasen — Bläuung von Guajactinktur — trat nicht ein. Da aber bei der Darstellung des Gummis durch das Auskochen der Balata mit Wasser das etwa ursprünglich vorhandene Ferment zerstört sein konnte, wurde unter Vermeidung von Wärme eine neue Menge der Balata mit Wasser extrahiert. Aber auch das hieraus dargestellte Gummi gab die Reaktion auf Oxydasen nicht.

Zur Polarisation des Gummis wurde eine 1%ige Lösung verwendet. Es fand keine Drehung statt. Das Gummi ist optisch inaktiv. Der Aschengehalt des Gummis ist ein hoher. Er beträgt 6.47 %.

Das nach dem ersten Ausfällen des Gummis erhaltene Filtrat, das noch keinen Gerbsäurezusatz erhalten hatte, war braun gefärbt und gab mit $FeCl_3$ keine Gerbstoffreaktion. Die Balata enthält somit keinen Gerbstoff. Fehlingsche Lösung wird sehr stark reduziert.

Eine durch Behandlung mit Tierkohle möglichst entfärbte Probe der Lösung zeigte keine Drehung; auch nicht nach der Invertierung, die durch Kochen während 2 Stunden unter einem Zusatz von 2% Schwefelsäure bewerkstelligt wurde. Ebenso resultatlos erwies sich auch der Gärversuch, der mit frischer Preßhefe ausgeführt wurde.

Die alkohollöslichen Bestandteile, das sogen. „Harz“. Das mit Wasser ausgekochte Material wurde durch Trocknen von dem anhaftenden Wasser möglichst befreit und mit siedendem Alkohol am Rückflußkühler mehrere Stunden ausgezogen. Die Balata schmilzt zu einer Masse zusammen. Der Alkohol färbte sich braun und wurde noch heiß filtriert. Beim Abkühlen trübte sich die Flüssigkeit und trennte sich bald in ein am Boden des Gefäßes sich absetzendes hellgelb gefärbtes Öl und eine klare, braune Flüssigkeit. Diese wurde von dem Öle abgegossen. Nach eintägigem Stehen begann ein Körper daraus auszukristallisieren.

Das Öl wurde in einer neuen Menge siedenden Alkohols gelöst. Nach dem Erkalten schied sich aber die größte Menge wieder ölig ab. Die gesättigte alkoholische Lösung wurde abgehoben. Nach längerem Stehen kristallisierte aus derselben ebenfalls, wenn auch nur in geringer Menge, ein farbloser Körper aus. Währenddessen wurde die Balata, die beim Auskochen mit Alkohol sich zusammengeballt hatte, wieder zerkleinert und von neuem der Extraktion mit siedendem

Alkohol unterworfen. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt. Jedesmal nahm die Menge des sich ölig abscheidenden Bestandteiles ab, ebenso wurde die alkoholische Flüssigkeit immer heller, bis beim sechsten Auszuge keine ölige Abscheidung mehr erfolgte und aus dem achten nichts mehr auskristallisierte. Es erfolgte jedoch auf Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Auszug noch eine Trübung. Daher wurde mit der Extraktion fortgefahren, bis der Alkohol nichts mehr aufnahm. Aus den alkoholischen Auszügen und den gesättigten Lösungen des Öles schied sich nach längerem Stehen eine hinreichende Menge eines anfangs durch ölige Abscheidungen verunreinigten kristallisierenden Körpers aus, der unter dem Mikroskop farblose Tafeln und Drusen erkennen ließ.

Aus viel Alkohol umkristallisiert, schieden sich zuerst die Drusen ab, die aus kleinen Nadeln zusammengesetzt waren. Der Schmelzpunkt war unscharf zwischen 172—185 ^{0}.

Von diesen Nadeln wurde die darüber stehende alkoholische Lösung vorsichtig abgegossen. Aus ihr begann bald in farblosen Kristallen ein Körper, der schon mit bloßem Auge eine andere Kristallform zeigte, auszukristallisieren. Unter dem Mikroskop erwiesen sich diese Kristalle als dünne rhombische Blättchen. Der Schmelzpunkt derselben war nicht scharf. Er lag ungefähr bei 93 ^{0}.

Nachdem so das Vorhandensein von 2 Körpern und zugleich ihre verschiedene Löslichkeit festgestellt war, wurde eine größere Menge (6.0 g) des anfänglich erhaltenen, sehr voluminösen Rohalbans zur Isolierung der eben angegebenen Albane in Arbeit genommen.

Durch Behandeln mit Alkohol von 50 ^{0} gelang es leicht, die Trennung auszuführen, indem nach mehrmaligem Digerieren mit Alkohol bei dieser Temperatur der schwer lösliche Körper fast rein zurückblieb, der dann durch Umkristallisieren aus Ätheralkohol rein erhalten wurde. Das aus den alkoholischen Lösungen erhaltene leicht lösliche Alban wurde durch fraktioniertes Kristallisieren aus den letzten Fraktionen rein gewonnen und nochmals aus Alkohol umkristallisiert.

Der leicht lösliche Körper bildete silberglänzende Schuppen, die unter dem Mikroskop rhombische, dünne Täfelchen darstellten (Fig. 63).

Er zeigte nach dem Trocknen (3 Stunden bei 50 ^{0}) den Schmelzpunkt 108—109 ^{0}. Der schwer lösliche, in bedeutend geringerer Menge erhaltene Körper bildet schon mit bloßem Auge erkennbare Nadeln (Fig. 64). Der Schmelzpunkt liegt nach dem Trocknen (2 Stunden bei 110 ^{0}) bei 230—231 ^{0}.

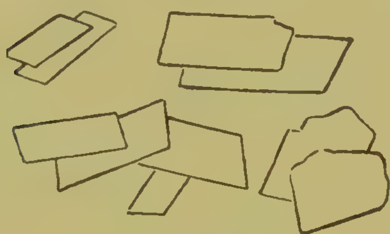
Das bei 108—109⁰ schmelzende Alban wurde β-Balalban[1]) genannt. Es ergab bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{27}H_{46}O_2$	$C_{27}H_{44}O_2$
C = 80.698	80.50	80.91 %
H = 11.484	11.54	11.09 %

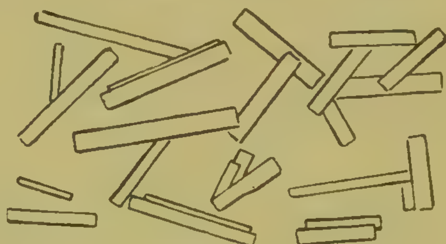
Das bei 230—231⁰ schmelzende Alban wurde α-Balalban genannt. Es ergab bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{27}H_{42}O_2$
C = 81.19	81.32 %
H = 10.88	10.65 %

Zur Molekulargewichtsbestimmung konnte nur das β-Balalban verwendet werden, da dieses allein in ausreichender Menge erhalten wurde. Bei Anwendung von Aceton als Lösungsmittel war nur eine



Figur 63.
β-Balalban.



Figur 64.
α-Balalban.

einzige Bestimmung auszuführen. Denn auf Zusatz einer neuen Substanzmenge (in Pastillenform) blieb die Lösung nicht mehr klar. β-Balalban ist nämlich nur schwer in Aceton löslich. Für diesen Versuch wurde Aceton mit dem konstanten Siedepunkt 56⁰ verwendet. Es ergab das Molekulargewicht 432.5. Die Formel $C_{27}H_{46}O_2$ verlangt 402.46.

Es wurde aber, da eine Bestimmung nicht ausreichend ist, mit einem anderen Lösungsmittel, das besser geeignet schien, noch eine Versuchsreihe ausgeführt und zwar wurde Benzol vom Siedepunkt 79⁰ benutzt. Das Molekulargewicht betrug hier 387.2, 451.5, 466.0, Mittel 411.4, $C_{27}H_{46}O_2$ verlangt 402.46.

Bei der Behandlung von Balata mit alkoholischem Kali in der Siedehitze zeigte es sich, daß in dem Harz der Balata Zimtsäureester nicht vorliegen. Die angesäuerte Reaktionsflüssigkeit gab an siedendes Wasser keine Zimtsäure ab. Dagegen hat das Harz

[1]) Bezüglich der Terminologie sei verwiesen auf S. 926.

der Balata, wie es scheint, durch Kali eine Veränderung erlitten. Wurde das Reaktionsprodukt nämlich in siedendem Alkohol gelöst, so erfolgte keine Auskristallisation von Alban. Die Lösung war braun gefärbt und änderte die Farbe auch nicht nach Behandlung mit Tierkohle. Nach längerem Stehen schied sich das Reaktionsprodukt als braune harzige Masse ab, die auch aus anderen Lösungsmitteln nicht in kristallisierter Form erhalten werden konnte. Es gelang aber, durch Aceton einen Körper zu isolieren, der einen anderen Schmelzpunkt zeigte als die aus Balata dargestellten Albane. Wurde das harzige braune Produkt mit kaltem Aceton übergossen, so löste sich die Hauptmenge bald mit brauner Farbe, während ein geringer Anteil als ein rein weißer kristallinischer Körper zurückblieb. Dieser wurde in Alkohol unter Erwärmen gelöst und schied sich nach dem Erkalten in schönen nadelförmigen Kristallen ab, deren Schmelzpunkt (nach dem Trocknen bei 100°) bei 165—167° lag.

Nunmehr wurde das β-Balalban, welches von den beiden aus Balata dargestellten Albanen allein in reichlicher Menge vorhanden war, mit alkoholischem Kali behandelt. Die nach halbstündigem Kochen erhaltene gelbliche Lösung ließ nach dem Ansäuern und Versetzen mit siedendem Wasser das Reaktionsprodukt in kleinen öligen Tropfen, die bald erhärteten, fallen. Die Masse wurde in siedendem Alkohol gelöst. Die gelbliche Farbe dieser Lösung verschwand nach Behandlung mit Tierkohle. Nach Zusatz von einem Tropfen Wasser erfolgte die Abscheidung einer weißen Masse, die beim Erwärmen sich wieder löste.

Nach dem Erkalten erstarrte der ganze Inhalt des Becherglases zu einer scheinbar kristallinischen Masse, die unter dem Mikroskop ein reines Bild zeigte: fein gehäufte Nädelchen. Um bessere Kristalle zu erzielen, wurde mehr Alkohol hinzugefügt und unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten war jedoch der ganze Inhalt zu einer opalisierenden Gallerte erstarrt. Auf eine Saugplatte gebracht, wurde durch Zusatz von mehr Alkohol die Flüssigkeit von dem gallertartigen Anteil getrennt. Dieser erhärtete nachdem er getrocknet war und ließ sich zerreiben. Löste man diesen Teil in Alkohol und fügte Aceton hinzu, so blieb die Gallertebildung aus. Nach Einengung des Lösungsmittels schied sich die Substanz in Form einer Masse aus, die, unter dem Mikroskop betrachtet, ebenfalls vollständig aus Nadeln bestand, die aber schwach gelblich, mithin weniger rein waren. Aus der von der zuerst erhaltenen Gallerte abgesaugten Flüssigkeit begannen nach einigem Stehen Kristalle sich abzuscheiden, die sich schon mit bloßem Auge als Nadeln erwiesen.

Nochmals aus möglichst verdünnter Lösung umkristallisiert, wurde der Körper in Nadeln vom Schmelzpunkt 116—117° erhalten.

Dieser Körper wurde aber nur in sehr geringer Menge gewonnen, trotz der verhältnismäßig großen in Arbeit genommenen Menge (3.0) des β-Balalbans. Es konnte daher nur eine Analyse mit sehr wenig Substanz ausgeführt werden. Die Substanz ist sehr voluminös.

Die Analyse ergab: C = 82.85 %
H = 12.34 %

Die ersten alkoholischen Auszüge der Balata, die braun bis gelb gefärbt waren, enthalten das Balafluavil.

Nachdem aus diesen Lösungen die Hauptmenge des Albans in Form eines Öles bezw. in Kristallen abgeschieden war, wurde der Alkohol zum größten Teile abdestilliert. Es resultierte eine braune harzig klebrige Masse. Diese besteht zum größten Teil aus dem — schon von der Guttapercha her bekannten — Fluavil, das nach dem Produkte, aus dem es hergestellt wurde, Balafluavil genannt werden möge. Dieses durch Konzentration der alkoholischen Auszüge gewonnene Rohprodukt enthält natürlicherweise noch Alban. Von diesem ist es aber sehr leicht zu trennen. Es genügt, das harzige Produkt mit kaltem Alkohol zu übergießen. Dieser löst nur das Fluavil. Die Lösung ist braun gefärbt und es scheidet sich selbst nach längerem Stehen in der Kälte nichts mehr ab. Die Lösung ist also frei von Alban. Ein Auskristallisieren des Fluavils aus dieser alkoholischen Lösung erfolgt nicht; auch andere Lösungsmittel, wie verdünnter Alkohol, Gemische von Äthyl-Methylalkohol, Aceton und Alkohol lieferten keine Kristalle. Daher wurde der bei Guttapercha gewöhnlich zur Reinigung des Fluavils eingeschlagene Weg benutzt. Es wurde nämlich die alkoholische Lösung des Fluavils in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Das Produkt setzte sich flockig ab. Beim Filtrieren aber bildete es eine an dem Filter fest haftende, klebrige Masse. Diese wurde nochmals in Alkohol gelöst und wieder gefällt. Diese Operation wurde noch mehrmals ausgeführt, jedoch stets mit gleichem Resultate. Es gelang nicht, das Fluavil in flockiger Form zu erhalten. Wohl aber hatte die so oft ausgeführte Behandlung mit Salzsäure die Asche, welche das Produkt anfänglich beim Glühen hinterließ, entfernt. Um das Fluavil in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten, wurde die alkoholische Lösung des jetzt aschefreien Materials bis zur Konsistenz eines dicken Extraktes eingedampft.

Dieses wurde auf Glasplatten gestrichen und im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Trotzdem war es nicht möglich, das Produkt zur Trockne zu bringen. Auch ein Lösen in Benzol und nach Verdampfen des Lösungsmittels, ein Aufbewahren über Paraffin im Exsikkator führte nicht zu dem gewünschten Ziele. Die Ausbeute an Fluavil war sehr gering, nur ca. 1.5 % der in Arbeit genommenen Balata; was bei einem Harzgehalt von ca. 42 % noch nicht $^1/_{20}$ des Harzes ausmacht.

Zur Analyse wurde die Substanz direkt im Schiffchen getrocknet, und zwar im H-Strome bei ca. 80° während 3—4 Stunden kurz vor der Verbrennung. Die beiden ausgeführten Analysen gaben gut übereinstimmende Resultate:

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	Mittel	$C_{10}H_{18}O$
C =	77.49	77.73	77.61	77,83 %
H =	11.59	11.76	11.67	11,79 %

van Romburgh und N. H. Cohen[1]) haben dann die interessante Tatsache mitgeteilt, daß α-Balalban (Schmpkt. 235°) nichts anderes ist als β-Amyrinacetat. Sie erhielten bei der Verseifung einerseits β-Amyrin (Schmpkt. 195°) und andererseits Essigsäure.

Balagutta. Die mit Wasser und Alkohol erschöpfte Gutta wurde in Chloroform gelöst. Die Lösung war aber zu konzentriert, sie war hellbräunlich, etwas trübe und wurde auch nach dem Filtrieren nicht klar. Erst nachdem die Lösung mit einer weiteren Menge Chloroform verdünnt wurde, setzten sich nach längerem Stehen die suspendiert gehaltenen Verunreinigungen ab. Man erhielt ein klares, völlig farbloses Filtrat, welches in die 4—5fache Menge Alkohol gegossen wurde. Dann schied sich die Gutta schneeweiß aus und vereinigte sich am Boden des Gefäßes zu einer festen, elastischen Masse. Das darüber stehende Chloroform-Alkoholgemisch war trübe und nach eintägigem Stehen setzte sich daraus in Flocken das später zu beschreibende Albanan ab. Von diesem mußte die Gutta befreit werden, bevor sie zur Analyse verwendet werden konnte. Daher wurde die Gutta, von der anhaftenden Flüssigkeit durch Auspressen zwischen Filtrierpapier möglichst befreit, nochmals in Chloroform gelöst und durch Alkohol gefällt. Dieses Verfahren wurde wiederholt ausgeführt. Da aber stets, wenn auch in abnehmender Menge, eine Trübung des Flüssigkeitsgemisches und darauffolgende Abscheidung von Albanan stattfand, es also ziemlich langwierig gewesen wäre, auf diese Weise

[1]) The occurrence of β-Amyrinacetate in some varieties of Guttapercha. Kon. Akad. van Wetensch., Amsterdam, Jan. 1906.

zu reiner Gutta zu gelangen, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, der es nicht nur ermöglichte, die Gutta in einer reinen, fein verteilten und, was noch ganz besonders wichtig ist, in einer kristallinischen Form zu erhalten, sondern auch zugleich das Albanan sofort auf einmal in völlig erschöpfender Menge zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde die Chloroformlösung der Rohgutta, nachdem sie durch vollständiges Absetzen der suspendierten Stoffe farblos geworden und filtriert war, mit dem halben Volumen Äther versetzt und darauf Alkohol bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt. In lose verschlossenem Kolben, vor Licht geschützt, wurde diese Flüssigkeit längere Zeit stehen gelassen. Nun begann die Gutta am oberen Rande der Flüssigkeit herauszukristallisieren. Diese makroskopisch flockig erscheinenden Abscheidungen zeigen unter dem Mikroskop eine höchst charakteristische Form. Es sind sichel- oder kommaförmig gekrümmte oft zu Massen vereinigte Nädelchen (Fig. 65).



Figur 65.
Balagutta.

In dem Chloroform-Äther-Alkoholgemisch — der Äther ist nach beendeter Kristallisation fast vollständig verdunstet — schwimmt diese kristallinisch ausgeschiedene Gutta obenauf. Die Luft kann daher verändernd einwirken. Daß dies der Fall ist, beweisen die von dieser Substanz erhaltenen Verbrennungsresultate.

Überhaupt erliegt die in fein verteilter (kristallinischer) Form erhaltene Gutta sehr bald den Einwirkungen der Luft. In trockener Form in hellem Glase aufbewahrt, wurde diese Gutta schon nach kurzer Zeit gelb und zum größten Teil in Alkohol löslich. Und zwar löste schon kalter Alkohol eine beträchtliche Menge mit gelber Farbe. Es war somit ein dem Fluavil entsprechendes Produkt gebildet worden.

Aber auch solche Gutta, die beim Fällen durch Alkohol in festen Massen erhalten wurde, hatte bei trockener Aufbewahrung sehr viel von ihrer Elastizität verloren. Ein solches Stück ließ sich leicht zerbrechen im Gegensatz zu dem ursprünglichen Balatamaterial, das unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt, keine Veränderung erlitten hatte.

Daß die Balata so gut haltbar ist, liegt wohl, wie schon Obach meinte, an der Weichheit der Harzbestandteile. Eine Harzmenge z. B., die wir vor vielen Monaten durch Extraktion der Balata erhalten hatten, ist noch jetzt nicht fest geworden. Sie hat noch die Konsistenz eines Öles.

In entharztem Zustande ist die Gutta ein sehr labiler Körper. Es ist daher von Wichtigkeit, sie auf möglichst schnellem Wege rein darzustellen. Zu diesem Zwecke erwies sich Toluol als ein vorzügliches Lösungsmittel. Selbst eine konzentrierte Lösung in Toluol klärt sich rasch, gibt eine schnell zu filtrierende, völlig klare, schwach gelbe Lösung, welche, in Alkohol gegossen, die Gutta sofort in schneeweißen Massen ausfallen läßt. Das Albanan fällt später aus dem ebenfalls trüben Flüssigkeitsgemisch, das Alban und Fluavil aber bleiben in Lösung.

Um die Gutta in fein verteilter, kristallinischer Form schnell darzustellen, wurde Äther verwendet. Dieses Lösungsmittel ist deshalb ganz besonders geeignet, weil es mit Hilfe desselben leicht gelingt, das Albanan aus der Gutta zu entfernen. Denn dieses scheidet sich, da in siedendem Äther löslich und in kaltem Äther unlöslich, beim Erkalten der Lösung vollständig ab. Dagegen bleibt das Albanan gelöst und kann durch zwei- bis dreimaliges Umkristallisieren der Gutta aus siedendem Äther entfernt werden. Zu Analysen wurde verwendet:

1. Gutta, durch Kristallisation aus Chloroform-Äther-Alkohol erhalten.

2. Gutta, auf dieselbe Weise erhalten, durch Luftzutritt verändert, weil bei der Auskristallisation das Material auf der Flüssigkeit schwamm.

3. Gutta, aus Toluol-Alkohol erhalten, aus Äther umkristallisiert.

Das für die Verbrennungen bestimmte Material wurde unter Äther in dunklen Gläsern aufbewahrt. Zur jedesmaligen Verbrennung wurde eine entsprechende Menge der Substanz auf ein Filter gebracht und die Hauptmenge des Äthers leicht abgepreßt. Dann wurde die Gutta in ein gewogenes Schiffchen gebracht und bei 100—110 ° im H- bezw. CO_2-Strome ca. 2—3 Stunden unmittelbar vor der Analyse getrocknet. Bei dieser Temperatur schmolz die Gutta zu einem durchsichtigen, farblosen Glase zusammen, das nach dem schnellen Erkalten im Exsikkator sich milchig trübte.

I. Reihe. Gutta aus Chloroform-Äther-Alkohol.

	In Prozenten		Bemerkungen
	C.	H.	
	87.50	12.96	Einmal aus Äther umkristallisiert
	87.27	13.26	nochmals aus Äther umkristallisiert — im H-Strom getrocknet
	87.39	13.32	" " "
	87.11	12.53	" " "
	68.98	13.96	" CO_2- "
Mittel	87.25	13.20	

II. Reihe. Dasselbe Material, durch Luft etwas verändert.

	In Prozenten C	H	Bemerkungen	
	86.59	12.32	Aus Äther umkristallisiert.	Im H-Strom bei 100° 4 Stunden getrocknet.
	85.12	13.50		
	86.30	13.76	Aus Äther nochmals umkristallisiert.	
	85.02	13.61		

III. Reihe. Aus Toluol-Alkohol gewonnene, zweimal aus Äther umkristallisierte Gutta.

	87.86	14.32	Im CO_2-Strom bei 100° getrocknet
	87.53	14.25	„ H- „ „ 100° „
	87.03	13.31	„ „ „ „ 110° „
	87.15	13.86	„ CO_2- „ „ 110° „
Mittel	87.39	13.93	

IV. Reihe. Direkt im Trockenschrank bei 110° getrocknetes Material.

	85.55	12.48

Die Formel $C_{10}H_{16}$ verlangt 88.13 % C und 11.86 % H.
„ „ $C_{10}H_{18}$ „ 86.84 % C „ 13.16 % H.

Nicht in Betracht fallen die Analysen der Reihen 2 und 4, da bei beiden das Material zu lange der Luft ausgesetzt war.

Am meisten Vertrauen verdienen die Analysen der ersten Reihe, da die Summe der Bestandteile hier 100.45 beträgt.

Legen wir diese Analysen zu Grunde, so erhält die Formel $C_{10}H_{18}$ die meiste Wahrscheinlichkeit.

Gefunden	Berechnet
C = 87.25	86.84 %
H = 13.20	13.16 %

Der Körper ist eben so leicht an der Luft veränderlich, daß es sehr schwer hält, gute Analysen von ihm zu bekommen.

Das ist überhaupt eines der bemerkenswertesten Ergebnisse unserer neuen Untersuchungen der Guttapercha und ihrer Verwandten, daß der isolierte von den sogen. Harzbestandteilen befreite Kohlenwasserstoff ein schon an der Luft rasch veränderlicher Körper ist — ein Ergebnis, daß gerade bei den Getahs gewiß nicht zu erwarten war.

Balalbanan. Bei der Darstellung der Gutta hatte es sich gezeigt, daß Albanan in der Balata ebenfalls vorkommt. Er wurde nach seiner Herkunft Balalbanan genannt.

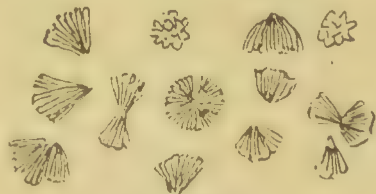
Bei dem Versuch, dieses Produkt nach der für Guttapercha-Albanan angegebenen Methode abzuscheiden, wurde es nur in sehr geringer Menge erhalten. Die vom Harz befreite, völlig klare und farblose Lösung der Balata in Chloroform wurde zur Fällung der Gutta in das vier- bis fünffache Volumen Alkohol einfließen gelassen.

Das Chloroform-Alkoholgemisch, aus welchem die in fester Form sich abscheidende Gutta entfernt wurde, war trübe und blieb auch trübe nach sofortigem Filtrieren. Nach eintägigem Stehen hatte sich hieraus ein Niederschlag in flockiger Form abgesetzt. Er war das Balalbanan. Obgleich nun bei dem zur Reinigung der Gutta oft wiederholten Lösen und Fällen derselben stets eine Trübung des Flüssigkeitsgemisches mit darauf folgender Abscheidung von Albanan erfolgte, so war die Gesamtmenge des so erhaltenen Produktes doch sehr gering. Schneller und nahezu quantitativ gelang es, das Albanan auf die bei Gutta angegebene Weise zu erhalten.

Läßt man nämlich aus einer Chloroform-Ätherlösung der entharzten Balata nach Zusatz von Alkohol bis zur bleibenden Trübung durch längeres Stehen an vor Licht geschütztem Orte die Gutta auskristallisieren, so bleibt das Albanan in Lösung. Die von der Gutta abfiltrierte Lösung wurde in viel Alkohol gegossen. Man erhielt das Albanan als weiße, pulverförmige Abscheidung, welche sich nach Umkristallisation mit dem vorher erhaltenen Albanan identisch erwies.

Zum Umkristallisieren dieses Produktes erwies sich ein Übergießen mit Alkohol und darauf folgendes Zusetzen von Chloroform bis zur Lösung, ein Verfahren, welches bei der Darstellung von Albanan aus Guttapercha angegeben wurde, als nicht praktisch; denn ebenso behandelt, schied sich das Balalbanan ölig ab. Daher wurde dieses Produkt durch weiteren Alkoholzusatz vollständig ausgefällt, in Äther gelöst und Alkohol hinzugefügt, bis die eintretende Trübung eine dauernde blieb.

Aus diesem Lösungsmittel schied sich das Balalbanan in kristallinischer Form ab. Es stellte ein weißes Pulver dar, das unter dem Mikroskop Drusen und Aggregate kleiner derber Kristalle oder zu Büscheln angeordnete Nadeln zeigte (Fig. 66).


Figur 66.
Balalbanan.

Der Schmelzpunkt war 55—58°. Daher konnte die Substanz nur im Exsikkator getrocknet werden. Nach zweitägiger Aufbewahrung daselbst an vor Licht geschütztem Orte wurde sie der Analyse unterworfen.

Hierbei war ein ganz eigentümliches Verhalten zu beobachten. Dasselbe Material, stets im Exsikkator aufbewahrt, zeigte bei den

ersten, schnell hintereinander ausgeführten Analysen ein Steigen des Kohlenstoffgehaltes bis zu einer gewissen Höhe. Dann fiel der C-Gehalt. Dies trat noch schneller ein durch Aufbewahren und Trocknen des Materials im Vakuum-Exsikkator.

Es beruht dieser Vorgang offenbar auf einer sehr schnellen Oxydation des Körpers an der Luft.

Analysen des Balalbanans.

In Prozenten C	H	Bemerkungen
80.64	12.49	
81.07	13.59	
81.64	12.75	
82.27	11.95	
80.31	11.62	
77.67	12.19	Material, 3 Tage im Vakuumexsikkator gehalten

Der Schmelzpunkt des aus dem Vakuumexsikkator genommenen Materials war 55—56°. Es verlangt $C_{20}H_{32}O$: C = 83.24, H = 11.21%; $C_{19}H_{32}O$: 82.52, 11.69 %.

Die Molekular-Gewichtsbestimmung des Balalbanans mit Benzol als Lösungsmittel gab kein befriedigendes Resultat, das die Aufstellung einer Formel gestattete. Es war keine Erhöhung der für Benzol beobachteten Konstante festzustellen, trotz Einführung mehrerer Pastillen der Substanz.

Zusammenstellung der aus Balata isolierten Körper.

Bezeichnung	Aussehen	Schmelzpunkt	Gefunden C	Gefunden H	Formel[1])	Berechnet f. d. Formel C	Berechnet f. d. Formel H	Mol.-Gewicht
Balafluavil	gelb, amorph	—	77.61	11.67	$C_{10}H_{18}O$	77.83	11.79	
β-Balalban	Rhombische Tafeln	108—109°	80.69	11.48	$C_{27}H_{46}O_2$	80.50	11.54	gef. 411.40 ber. 402.46
α-Balalban	Nadeln	230—231°	81.19	10.88	$C_{27}H_{42}O_2$	81.32	10.65	
Balalbanan	Nadelbüschel u. Aggregate kleiner, derber Kristalle	55—56°	82.27	11.95	$C_{20}H_{32}O$ $C_{19}H_{32}O$	83.24 82.52	11.21 11.69	
Balagutta	Gekrümmte Nadeln	—	87.25	13.20	$C_{10}H_{18}$	86.84	13.16	

[1]) Die Formeln sind vorläufige.

Cholesterinreaktionen.

1. Liebermannsche Reaktion. Geringe Mengen (0.002—0.003) werden in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4 unter Kühlung hinzugefügt. Die Farbenübergänge werden festgestellt.

Als Vergleichssubstanz diente Phytosterin.

Substanz	Farbenübergänge	Fluoreszenz
Phytosterin	vorübergehend rosenrot — blau — blaugrün	—
α-Balalban	hellkarminrot — schwach gelbrot	stark grün
β-Balalban	gelbbraun — dunkelrotbraun	„
Balafluavil	dunkelbraun — schmutzig braun	sehr stark grün
Balalbanan	braun — schmutzig braun	keine

2. Hirschsohnsche Reaktion. 0.001—0.003 Substanz werden auf einem Uhrglas mit einigen Tropfen eines Gemisches von 9 Teilen Trichloressigsäure und 1 Teil Salzsäure benetzt.

Substanz	Färbung derselben, bezw. der entstehenden Lösung
Phytosterin	sofort violette Lösung
α-Balalban	keine Färbung
β-Balalban	gelb
Balafluavil	allmählich schmutzig braun gelöst
Balalbanan	sofort orange

3. Hesse-Salkowskische Reaktion. 0.002—0.003 g Substanz werden in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm konz. H_2SO_4 durchgeschüttelt. Beobachtet wird die Färbung der Schwefelsäure und des Chloroforms und die Fluoreszenz. Einige Tropfen der Chloroformschicht werden auf einer Porzellanschale verdunstet und die Tropfenfärbung beobachtet.

Substanz	Schwefelsäure	Chloroform	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin . .	gelb	kirschrot, dann violett	grün	blauviolett
α-Balalban . .	bräunlichgelb	gelblich	stark grün	rosa
β-Balalban . .	hellbraun	farblos	schwach	hellrot
Balafluavil . .	dunkelorange	braun	stark	violett
Balalbanan . .	braun	gelb	schwach	braun

4. Tschirchsche Schwefelsäure-Salpetersäure-Reaktion.

Substanz	Geringe Menge auf Uhrglas mit konz. H_2SO_4 benetzt	Mit rauchender HNO_3
Phytosterin	sofort orangegelb; löst sich nicht vollständig	ungefärbt
α-Balalban	sofort gelb, löst sich	orangegelb
β-Balalban	sofort gelb, allmählich rotgelbe Lösung	schwach rosa sich lösend
Balafluavil	sofort orangebraun, löst sich	orange, löst sich
Balalbanan	sofort rotbraun, löst sich	orangenrot, löst sich allmählich

5. Tschirchsche Zonenreaktion. Unterschichten einer Chloroformlösung mit konz. H_2SO_4.

Substanz	Zone tritt auf	Farbe der Zone beim Auftreten	Farbe der Zone nach 24 Std.	Chloroform nach 24 Std.	Chloroform nach 2 Tagen	Fluoreszenz	Choroformschicht auf Zusatz von mehr Chloroform nach 2 Tagen
Phytosterin	nach 1/4 Std.	orange	braunorange	blaßviolett	gelbbraun	schwach	oben gelb, unten braunorange
α-Balalban	nach 1/4 Std.	schwach gelb	orange	gelblich mit schwach rosa Schimmer	hellviolett	dunkelgrün	oben hellviolett unten braun
β-Balalban	sofort	gelbrot	braunorange	gelb	gelbbraun	„	oben schwachgelb unten gelb
Balafluavil	„	orange		rosa	rosa	„	rosa bis bräunlich
Balalbanan	„	dunkelorange	„ „	farblos, trübe	gelbbräunlich	keine	oben gelblich trübe, unten farblos, klar

Die Reaktionen der Balatakörper weichen also beträchtlich von denen des Phytosterins ab.

9. Guttapercha von Mimusops Henriquesii Engl. et Warb.

Der Milchsaft dieser in der Region von Gaza in Portugies. Ostafrika heimischen Pflanze liefert eine brauchbare Guttapercha.[1])

[1]) Warburg, Tropenpflanzer 1903, 63, S. 377.

10. Chicle-Gummi.

Das sog. Chicle-Gummi, der eingedickte Milchsaft von Achras Sapota L., einer Sapotacee, ist ein hauptsächlich aus Mexiko kommendes Produkt, das in Amerika fast ausschließlich zur Herstellung des Kaugummi (chewing gum) Verwendung findet. Es ist nur einmal einer eingehenderen Untersuchung unterzogen worden, nämlich (1879) von Prochazka und Endemann [1]).

Sie geben als Bestandteile an: Oxals. Kalk, nebst etwas schwefels. und phosphors. Ca. 9.0, Arabin 10.0, Zucker 5.0, in Wasser lösliche Salze von Ca, Mg, K 0.5, Harz 75.0%.

Als nähere Bestandteile dieses Harzes werden angegeben: Alban 45.0, Fluavil 30.0, Kohlenwasserstoff, in kaltem Äther unlöslich 17.0, löslich 8.0%.

Das Arabin durch Auskochen des Chicle mit Wasser, Fällen mit Alkohol, nach der Reinigung analysiert ergab:

			Berechnet für $C_6H_{10}O_5$	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$
(nach Abzug der Asche)	C = 43.03	43.39	44.44	42.10%
	H = 6.11	6.24	6.17	6.43%

Asche = 0.592%. Drehung = −37°.

Das Alban, in opaleszierenden oder weißen Warzen erhalten, ergab bei der Analyse:

		Im CO_2-Strom bei 100° getrocknet	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$
C = 79.81	79.90	79.00	77.96%
H = 10.91	10.78	10.15	10.52%

Die Analyse bezieht sich aber auf ein unreines Produkt.

Das Fluavil, als gelbes sprödes, zerreibliches Glas erhalten, ergab bei der Analyse:

				Berechnet für $C_{20}H_{32}O$
C = 81.86	80.54	80.00	79.32	83.33%
H = 11.13	10.75	10.55	10.51	11.11%

Die Gutta, aus zwei Kohlenwasserstoffen bestehend, einem in kaltem Äther unlöslichen und einem darin löslichen, ergab bei den Analysen, ausgeführt nach Trocknen im Schiffchen im CO_2-Strom bei 100°:

Gutta, in kaltem Äther löslich.

	weiter gereinigt	Berechnet für $C_{10}H_{16}$
C = 85.08	86.73	88.23%
H = 11.45	11.40	11.77%

Gutta, in kaltem Äther unlöslich.

Gereinigt mit siedendem Alkohol	In anderer Form erhalten durch Digestion mit kaltem Äther	Dasselbe, am folgenden Tage untersucht
C = 86.37	86.89	85.84%
H = 11.57	11.61	11.3 %
O = 2.06	1.50	2.86%

[1]) Prochazka und Endemann, Pharm. Journ. 1879, IX, p. 1045 und 1065.

Die Analysen stimmen also nicht untereinander und nicht auf $C_{10}H_{16}$.

Als Bestandteile des Chicle hat Uribe[1]) angegeben: 44.8% kristallisierendes Harz (in Äther und Alkohol löslich), 17.2% Kautschuk, 9.0% Zucker, 6.4% Gummi, 8.2% Stärke, Farbstoffe und Salze.

Taylor[2]) hat ein gereinigtes, d. h. ein von Sand, Holz u dgl. befreites Produkt untersucht. Er fand: Asche 0.2%, Feuchtigkeit 2.2%, in Chloroform löslich 82.7%, in Benzol löslich 84.7%, Säurezahl 52, Verseifungszahl 52.

Das Chiclegummi habe ich mit Herrn E. Schereschewski untersucht.[3])

Zur Untersuchung gelangte Chicle aus der Sammlung des Pharm. Institutes zu Bern.

Das Material bildete Bruchstücke eines größeren Kuchens; es war vollständig bröckelig. Die Farbe war außen schokoladenbraun, innen heller; Geruch schwach aromatisch. Das Material wurde derselben Behandlungsweise unterworfen, wie bei Balata angegeben. Es wurde zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, schließlich mit Chloroform erschöpft und auf diese Weise die wasserlöslichen und die Harz- und Guttabestandteile getrennt.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Materials, ermittelt durch Gewichtsverlust beim Trocknen bei 110°, betrug 2.33%. Der Aschengehalt betrug 4.85%.

Zur Feststellung der Löslichkeit wurde das zerkleinerte Material mit den betreffenden Lösungsmitteln in der Siedehitze erschöpft. Es wurde gefunden:

in siedendem Wasser löslich	16.8%
„ „ Alkohol „	59.7 „
„ „ Aceton „	61.7 „
„ „ Äther „	76.2 „
schon in der Kälte in Chloroform löslich .	77.2 „.

Bevor das Material mit Wasser ausgekocht wurde, mußte festgestellt werden, ob darin leicht flüchtige Substanzen, ätherisches Öl oder dgl. enthalten waren. Zu diesem Zweck wurde eine Probe der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat war klar, farblos und gab an Äther nichts ab. Daher konnte sogleich mit Wasser ausgekocht werden.

---

[1]) Amer. Journ. of Pharm. 1891, p. 73 und Pharm. Ztg. 1891, S 251.

[2]) Amer. Journ. of Pharm 1903, p. 513.

[3]) Tschirch und Schereschewski, Über das sog. Chicle-Gummi, Arch. d. Ph. 1905, S. 378.

3000.0 der leicht zerreiblichen Substanz wurden mit Wasser ausgekocht. Dieses nahm dunkelbraune Farbe an, während das Chicle zu einer hellbräunlichen Masse von Pflasterkonsistenz zusammenballte. Nach mehrmaligem Auskochen unter Durchkneten der Masse nahm das Wasser schließlich nichts mehr auf; das Chicle hatte weißlichgraue Farbe und die Konsistenz des Beipflasters angenommen.

Die wässerigen Lösungen wurden konzentriert, filtriert und mit Alkohol im Überschuß versetzt.

Aus der wässerigen Lösung des Chicle wurde durch Zusatz von Alkohol ein Gummi gefällt. Dieses war braun gefärbt und wurde zur Reinigung nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Jedoch trotz mehrmals wiederholten Lösens und Fällens war die Farbe nicht viel heller geworden, doch gelang es, auf die bei Balata angewendete Methode durch Zusatz einer Gerbsäurelösung vor der Fällung, das Gummi vollständig ungefärbt zu erhalten.

Während aber bei Balata die wasserlöslichen, das Gummi verunreinigenden Eiweißstoffe auf diese Weise ausgefällt wurden, bleibt die wässerige Lösung des Chicle auf Gerbsäurezusatz klar. Durch Gerbsäure fällbare Eiweißstoffe sind nicht vorhanden. Sie fehlen überhaupt im Chicle. Denn der nach Behandlung mit Chloroform verbleibende Rückstand gibt mit Millons Reagens keine Reaktion. Der Zusatz von Gerbsäure zu der wässerigen Lösung des Chicle bewirkte, daß die färbenden Substanzen in Lösung gehalten wurden. Wurde jetzt Alkohol zugesetzt, so fiel das Gummi bedeutend heller aus und wurde, als man dieselbe Operation nochmals vornahm, fast weiß erhalten.

Schnell abfiltriert, mit Alkohol und darauf mit Äther gewaschen, wurde das Gummi im Vakuumexsikkator vor Licht möglichst geschützt, schnell getrocknet. Die Ausbeute betrug 27.0, d. i. 9 % des Chicle. Das Gummi gab die Kohlehydratreaktion (mit α-Naphtol-Schwefelsäure) und die verschiedenen Furfurolreaktionen.

Die Reaktion auf Oxydasen mittels Guajactinktur trat nicht ein, auch nicht bei einer besonderen, unter Vermeidung jeder Erwärmung aus einer Probe des Chicle dargestellten Menge des Gummis.

Das Gummi ist optisch inaktiv.

Der Aschengehalt des Gummis beträgt 3.76 %.

Das nach dem Auskochen mit Wasser in Konsistenz und Farbe dem Bleipflaster ähnliche Chicle wurde durch Trocknen bei mäßiger Wärme von dem anhaftenden Wasser möglichst befreit und mit Alkohol am Rückflußkühler mehrere Stunden gekocht. Die Masse wird dunkelbraun und schmilzt allmählich am Boden des Kolbens zusammen. Der

Alkohol war braun gefärbt. Er wurde noch heiß abfiltriert. Beim Abkühlen setzte sich, am Boden des Gefäßes fest anhaftend, eine harzige, stark klebende gelbe Masse ab. Über dieser und an den Wänden des Gefäßes schied sich ein großer Teil in halbkugeligen, schwach gelblichen, opaleszierenden Kristallwarzen ab. Die Flüssigkeit wurde filtriert und die Kristallwarzen auf einem Filter gesammelt. Die zurückbleibende gelbe, harzige Masse erhärtete sehr bald an der Luft und ließ sich dann zerreiben. Die Ausbeute an kristallinisch erhaltenem Alban betrug 10.0, an harziger Masse 4.0.

Das nach dem Auskochen mit Alkohol zurückbleibende Chicle war an der Oberfläche glänzend, schokoladenbraun, innen heller gefärbt. Es war sehr hart und ließ sich nur schwer zerbrechen. Es wurde zerkleinert und nochmal mit siedendem Alkohol ausgezogen. Dieses Verfahren wurde bis zur völligen Erschöpfung des Produktes noch ca. 30 mal ausgeführt. Der Alkohol, der bei den ersten Auszügen braun gefärbt war, wurde bei den folgenden immer heller, bis er beim 7. Auszuge vollständig farblos blieb.

Das zurückbleibende Chicle zeigte bei dieser Behandlung eine allmähliche Änderung seiner Konsistenz. Während man es nach dem ersten Auszuge nur schwierig zerbrechen konnte, ließ es sich vom siebenten ab leicht zerreiben, ballte dann schließlich nicht mehr fest zusammen und blieb vom dreizehnten Auszuge ab pulverig. Die alkoholischen Auszüge wurden stets heiß filtriert. Die Abscheidungen zeigten ein sehr verschiedenes Aussehn.

Bis zum 7. Auszuge erhielt man die schon erwähnten Formen der Abscheidungen, nähmlich das gelbe, bald erhärtende, zerreibliche Harz und Kristallwarzen; letztere in immer größerer Reinheit. Denn während sie anfangs eine schwach gelbliche Färbung zeigten, waren sie späterhin rein weiß oder opaleszierend.

Aus dem zweiten Auszuge wurden erhalten: 27.0 weiße Kristallwarzen und 6.0 gelbes Harz.

Die Ausbeute war deshalb größer, als bei dem ersten Auszuge, weil bei diesem der Alkohol etwas verdünnt war. Denn es gelang nicht, nach dem Auskochen des Chicle mit Wasser, dieses vollständig zu entfernen, da es vermieden wurde das Material bei einer höheren Temperatur als 50° zu trocknen.

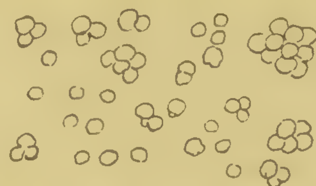
Bei den folgenden Auszügen nahm dann natürlicherweise die Ausbeute immer mehr ab. So wurden aus dem 5. und 6. zusammen nur 9.2 g der halbkugeligen Kristallwarzen und 2.75 g der harzigen Masse erhalten und vom 7. Auszuge ab nur noch die weißen drusigen Kristalle;

auch war der Alkohol von jetzt ab nicht mehr gefärbt. Dann aber, vom 10. Auszuge ab, begann das Alban in einer anderen Form auszukristallisieren. Es wurden nicht mehr die Kristallwarzen, sondern ein kristallinisches Pulver erhalten.

Ließ schon die mit bloßem Auge wahrnehmbare Verschiedenheit der Kristallform auf ein zweites Alban schließen, so wurde dies durch die mikroskopische Beobachtung zur Gewißheit.

Die weißen halbkugeligen Warzen der ersten Auszüge zeigten, leicht zerdrückt, unter dem Mikroskop gelbliche Tafeln verschiedenen Umrisses. Das kristallinische Pulver des 10. Auszuges ließ rundliche bis kreisrunde ebenfalls gelbliche Scheiben erkennen, daneben aber stark lichtbrechende, kugelige, glatte bezw. warzig-drusige Gebilde. Diese traten bei den späteren Auszügen immer reichlicher auf, bis der 16. Auszug nur diesen Körper enthielt, der die Abscheidungen der nächsten Extraktionen bildete.

γ-Chiclalban. Das aus den letzten alkoholischen Auszügen (16. bis 22.) des Chicle erhaltene kristallinische Pulver zeigte ein einheitliches mikroskopisches Bild. Es waren farblose, kugelige, stark lichtbrechende Körper (Fig. 67). Die Ausbeute war nur eine geringe. Es wurden im ganzen nur ca. 1.5 g erhalten. In Alkohol zeigte sich dieses Alban sehr schwer löslich. Es wurde daher Äther-Alkohol zum Umkristallisieren genommen. Hieraus wurde das Produkt in derselben mikroskopischen Form erhalten. Der Schmelzpunkt der bei 50° mehrere Stunden getrockneten Substanz lag bei 86—87°.



Figur 67.
γ-Chiclalban.

Nach meiner Terminologie ist dieses Alban, als das von 3 verschiedenen am niedrigsten schmelzende, γ-Chiclalban zu nennen. Die Analyse des bei 50° und im Exsikkator längere Zeit getrockneten Materials ergab:

Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{28}O$
C = 80.336	80.36 %
H = 12.406	12.50 %

α-Chiclalban. Das aus den ersten zehn alkoholischen Auszügen gewonnene Alban machte die Hauptmenge aus und betrug — einschließlich des beim Konzentrieren der ersten gefärbten Auszüge erhaltenen, weniger reinen Produktes — ca. 110.0, was etwa 40 % des in Anwendung genommenen Ausgangsmaterials entspricht.

62*

Zunächst mußte festgestelllt werden, ob der harzige Bestandteil ein anderes Alban ist, als das in Kristallwarzen erhaltene.

Mit Hilfe des Mikroskopes ließ es sich feststellen, daß aus verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe Substanz in verschiedener Form herauskristallisierte.

1. Der harzige Anteil, in Äther-Alkohol gelöst, gab Flocken, die mikroskopisch betrachtet sich als Anhäufungen von Nadeln erwiesen, jedoch am nächsten Tage in gelbliche Massen übergegangen waren.

2. Wurde der harzige Anteil mit kaltem Alkohol geschüttelt, so nahm dieser sehr viel auf. Das mikroskopische Bild der Abscheidung aus dieser Lösung zeigte kleine, farblose, rundliche Körner, daneben wenig gelbliche Massen. Der bei der Behandlung mit kaltem Alkohol zurückbleibende Teil, unter Erwärmen in Alkohol gelöst, gab eine Lösung, welche nicht ganz reine gelbliche Drusen absetzte.

3. Wurde der harzige Teil in Methyl-Äthylalkohol unter Erwärmen gelöst, so fiel bald, am Boden und an den Wänden des Glases sich fest ansetzend, rein weißes Alban aus, das unter dem Mikroskop warzige Drusen und gelbe Massen zeigte.

Dieselben Versuche wurden mit weißen Kristallwarzen aus einem der letzten Auszüge (8) ausgeführt:

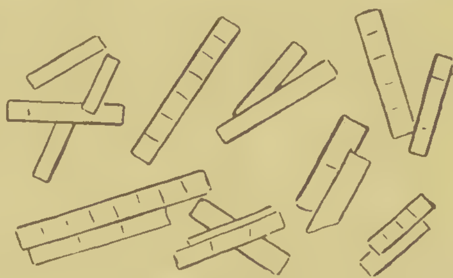
1. Weiße Kristallwarzen wurden mit siedendem Methylalkohol behandelt. Man erhielt wie vorher (unter 3) ebenfalls warzige Drusen.

2. Mit kaltem Alkohol geschüttelt, erhielt man aus der Lösung eine Abscheidung in Flocken, die mikroskopisch betrachtet, gelbe Scheiben waren.

3. Eine andere Probe, mit siedendem Methyl-Äthylalkohol behandelt, gab gelbe Scheiben und viel rundliche, kleine Körner.

Aus all dem scheint hervorzugehen, daß die gelblichen Harzmassen mit den weißen Kristallwarzen identisch sind, oder doch wenigstens beim Umkristallisieren in diese übergehen. Jedoch ließ der Umstand, daß die Harzmasse sich immer zuerst abschied und darüber erst die Kristallwarzen, die Vermutung zu, daß in der harzigen Masse außerdem noch ein in Alkohol sehr schwer löslicher Körper vorhanden ist. Um zu diesem zu gelangen, wurde das harzige Produkt mit Alkohol bei 50° behandelt. Nach mehrmaliger Extraktion blieb wenig eines gelbbraun gefärbten Öles zurück, das, erkaltet, sich leicht zerreiben ließ und schließlich bei 50° an Alkohol nichts mehr abgab. Der zurückbleibende Teil wurde mit siedendem Alkohol behandelt. Die Lösung wurde heiß filtriert; sie war farblos. Beim langsamen

Abkühlen kristallisierte in makroskopischen langen Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als lange prismatische Kristalle erwiesen (Fig. 68) ein Alban heraus, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren und Trocknen bei 110 ⁰ bei 219—221 ⁰ lag.



Figur 68.
α-Chiclalban.

Die Ausbeute an diesem Körper war sehr gering. Es wurden nur ca. 0.6 g erhalten. Zur Analyse konnte wegen des geringen Vorrates immer nur wenig Substanz verwendet werden.

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{24}H_{40}O$
C = 83.49	83.62 %
H = 11.86	11.73 %

β-Chiclalban. Die Hauptmenge des Albans wurde in weißen Kristallwarzen bezw. als gelbliches Harz erhalten. Beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol erhielt man bei schnellem Abkühlen den Körper in derselben Kristallform, in weißen Warzen, wieder. Ließ man die Lösung langsam erkalten, so erhielt man Flocken, welche sich unter dem Mikroskope als rundliche, gelbliche Scheiben erwiesen.

Daher wurde stets die langsame Abkühlung durch Einstellen der Gefäße in ein allmählich erkaltendes Wasserbad vorgenommen.

Zur Trennung von etwa noch vorhandenem α-Chiclalban wurden größere Mengen des Albans bei 50—60 ⁰ mit Alkohol digeriert. Die aus den Lösungen in flockiger Form erhaltenen Abscheidungen erwiesen sich unter dem Mikroskop als rundliche gelbe Scheiben (Sphäritform). Um diese entweder farblos zu erhalten oder in eine andere Kristallform überzuführen, wurden zahlreiche Umkristallisationen vorgenommen.

Der Körper war in Alkohol sehr leicht löslich, schon bei 25 ⁰ ging sehr viel in Alkohol in Lösung.

Es wurden zur Reinigung bei ca. 50 ⁰ gesättigte Lösungen hergestellt und die Filtrate einer fraktionierten Kristallisation unterworfen. Die einzelnen nach ein, zwei und mehr Stunden erhaltenen Fraktionen wurden besonders aufgehoben und wiederum verschiedentlich umkristallisiert. Die Abscheidungen wurden stets mikroskopisch untersucht. Sie zeigten jedoch selten ein völlig übereinstimmendes Bild.

Es zeigten sich unter dem Mikroskop:

1. Rundliche, gelbliche bis farblose strukturlose Scheiben (Sphärite), daneben solche mit vom Zentrum ausgehender Nadelstruktur;
2. kleine, farblose, rundliche Körner;
3. büschelig oder fächerförmig zusammenliegende Nadeln;
4. prismatische Kristalle, teils lang und dünn, teils kurz und breit.

Alle diese Formen scheinen aber nur Übergangsformen zu sein. Denn wurde eine gewisse Menge, die nur schwach gelbliche runde Scheiben mit völlig reinem mikroskopischen Bilde zeigte, mit Alkohol bei 25⁰ mehrmals digeriert, so zeigten sich, besonders aus den ersten gesättigten Lösungen auskristallisierend, schon mit bloßem Auge wahrnehmbare Nadelbüschel, neben dem ursprünglichen lockeren weißen kristallinischen Pulver. Dieses erwies sich unter dem Mikroskop als aus unveränderten gelblichen Scheiben bestehend, während jene prismatischen Kristalle teils lang und dünn, teils kurz und breit, einzeln und büschelig gruppiert waren.

Unter diesen Umständen war es schwierig, für die Elementaranalysen ausreichende Mengen der einzelnen, gleiche mikroskopische Bilder zeigenden Anteile zu sammeln, zumal da, wenn es schon gelang, Fraktionen desselben mikroskopischen Aussehens zu erhalten, der Schmelzpunkt, der Verschiedenheiten zeigte, eine Vereinigung der scheinbar gleichen Substanzen nicht ratsam erscheinen ließ.

So wurde einmal für ein fast farblose Scheiben zeigendes Präparat der Schmelzpunkt 105⁰ erhalten; ein anderes Mal zeigte eine Fraktion des gleichen mikroskopischen Aussehens den Schmelzpunkt 126—131⁰. Dabei waren beide Präparate dieselbe Zeit (eine Stunde) bei 50⁰ getrocknet worden.

Die bei den Albanen beobachtete Eigentümlichkeit, daß sie weit unterhalb des Schmelzpunktes sich zusammenziehen, tritt auch bei den β-Chiclalbanen sehr deutlich auf. Es findet hier schon 10—15⁰ unterhalb des Schmelzpunktes ein Zusammenziehen statt. Auch wurde beobachtet, daß der Schmelzpunkt bei längerer Aufbewahrung der Präparate heruntergeht. So wurde für ein reines β-(Sphärit-)Alban gleich nach der Darstellung und dem Trocknen der Schmelzpunkt 158⁰ gefunden, der dann trotz Aufbewahrung im Exsikkator und nach nochmaligem Trocknen bei 100⁰ nur noch bei 154—156⁰ lag. Ebenso wurde für ein in prismatischen Kristallen erhaltenes β-Alban anfangs 158⁰, später für dasselbe Material nur noch 153—154⁰ als Schmelzpunkt beobachtet.

Für die Analysen wurden stets mikroskopisch völlig reine, gut getrocknete Präparate verwendet.

I. Ein β-Chiclalban in farblosen runden Scheiben (Fig. 69) vom Schmelzpunkt 139—141° (Zusammenziehung beginnt schon bei 129°) gab bei der Analyse:

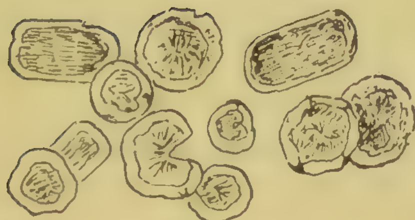
	Gefunden	
C =	81.94	81.42
H =	13.09	12.45

II. Ein β-Chiclalban, das das gleiche mikroskopische Bild zeigte vom Schmelzpunkt 142—143° (Zusammenziehung bei 132°) war ein ganz besonders voluminöses Produkt.

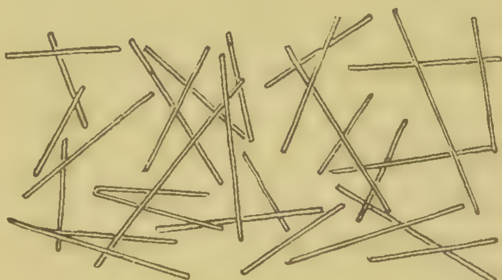
	Gefunden	
C =	82.32	82.25
H =	12.39	—

III. Ein β-Chiclalban vom Schmelzpunkt 158° zeigte als mikroskopisches Bild schwach gelbliche runde Scheiben.

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	Mittel	$C_{18}H_{30}O$
C =	82.36	82.65	82.50	82.35 %
H =	11.42	11.39	11.40	11.55 %



Figur 69.
β-Chiclalban (Sphaeritform).



Figur 70.
β-Chiclalban (Nadelform).

IV. Ein β-Chiclalban in prismatischen Kristallen (Fig. 70). Schmelzpunkt 158°, wie voriges. Wegen Mangel an Material konnte hiervon nur eine Analyse ausgeführt werden.

	Gefunden
C =	82.014
H =	11.204

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß das Alban vom Schmelzpunkt 158°, das auch in prismatischen Kristallen desselben Schmelzpunktes erhalten wurde, das reinste Produkt darstellt. Es ist daher auf Grund der von dieser Substanz erhaltenen Analysenresultate die Formel für das β-Chiclalban berechnet worden.

Dieser Formel kommen die für das in prismatischen Kristallen gewonnene Alban erhaltenen Werte sehr nahe. Für die niedriger schmelzenden Produkte ergab sich ein höherer Wasserstoffgehalt.

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf β-Chiclalban ergab keine Zimtsäure. 10.0 Chicle wurden mit 100 ccm einer 10%igen alkoholischen Kalilauge längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Es wurde ein dunkelbraunes Filtrat erhalten, welches nach dem Ansäuern an siedendes Wasser keine Zimtsäure abgab.

Der gleichen Behandlung mit alkoholischem Kali wurde nun β-Chiclalban unterworfen. 5.0 wurden mit 100 ccm 10%igem alkoholischem Kali $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Ansäuern und Hinzufügen des fünffachen Volumens siedenden Wassers schied sich ein Körper in Form einer gelblichen harten Masse aus.

Aus der noch heiß filtrierten wässerigen Lösung schied sich keine Säure ab, auch Äther entzog, nach dem Erkalten mit der Flüssigkeit geschüttelt, dieser keine Säure. Daß aber eine Veränderung des Albans durch das Kali bewirkt ist, zeigte zunächst die von dem ursprünglichen β-Chiclalban gänzlich verschiedene Kristallform, in der das Produkt nach der Behandlung mit Kali beim Umkristallisieren erhalten wurde. Das Reaktionsprodukt löste sich leicht in Alkohol (schon in der Kälte). Nach Entfärbung der gelben Lösung mit Tierkohle wurde das Filtrat mit Wasser bis zur bleibenden Trübung verdünnt. Es entstand eine flockige Abscheidung; eine Kristallisation fand auf diese Weise nicht statt. Daher wurde das Lösungsmittel verdunstet. Es blieb eine ölige, bald erstarrende Masse zurück, die in siedendem Aceton gelöst wurde. Hieraus kristallisierte in langen, feinen Nadeln ein Körper heraus, der, da in kaltem Aceton schwer löslich, damit gewaschen wurde. Bei 100° getrocknet, zeigten diese Kristalle den Schmp. 152—153°. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{24}H_{44}O$
C = 82.97	82.65%
H = 12.54	12.75%

Chiclafluavil. In den ersten gefärbten alkoholischen Auszügen des Chicle ist das Fluavil enthalten. Die größte Menge des Alkohols wurde abdestilliert. Es hinterblieb nach weiterem Eindampfen der Flüssigkeit eine braune, harzige Masse. Diese besteht hauptsächlich aus Fluavil neben geringen Mengen von Alban. Letzteres ist leicht zu entfernen, indem man die harzige Masse mit kaltem Alkohol behandelt und das Filtrat längere Zeit in der Kälte stehen läßt. Die

filtrierte Lösung, in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, ließ das Fluavil in gelbbraunen Flocken ausfallen, die jedoch, ebenso wie Balafluavil, beim Filtrieren zu einer klebenden, dem Filter anhaftenden Masse zusammenflossen. Als auch nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigung ein anders ausfallendes Produkt nicht zu erhalten war, wurde das durch diese Behandlung mit Salzsäure übrigens aschefrei gewordene Fluavil wieder in Alkohol gelöst, die größte Menge des Lösungsmittels bei 50—60° verdunstet und die letzten Spuren des Alkohols durch längere Aufbewahrung im Vakuumexsikkator entfernt. So wurde schließlich das Fluavil als eine spröde, kolophoniumähnliche, zerreibliche Masse erhalten. Dieselbe zieht aber leicht wieder Feuchtigkeit an und ballt dann zusammen. Der Schmelzpunkt des pulverisierten, im Exsikkator getrockneten Produktes war 65—66°.

Die Ausbeute war eine sehr geringe, sie betrug nur 4.5 g, das ist ca. der dreißigste Teil des Harzanteils des Chiclegummis = 1.5 % des Handelsproduktes. Wegen dieser geringen Menge konnte der Versuch, durch Alkohol verschiedener Konzentration eine Trennung in event. vorhandene verschiedene Bestandteile vorzunehmen, nicht ausgeführt werden.

Die Elementaranalyse wurde in der Weise ausgeführt, daß die Substanz kurz vor der Analyse 3–4 Stunden im Platinschiffchen im H-Strom bei 100—105° getrocknet wurde. Zwar liegt der Schmelzpunkt, wie eben gesagt, bei 65—66°; jedoch erleidet die Substanz bei 100—105° noch keine Zersetzung. Sie schmilzt zu einem braunen Glase zusammen, das zerrieben und getrocknet den unveränderten Schmelzpunkt zeigt. Der Substanz ergab bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{10}H_{20}O$	$C_{10}H_{18}O$
C = 77.25	76.82	77.83 %
H = 12.59	12.93	11.79 %

Es gilt also auch für Chicle ebenso wie für die Guttaperchaarten und die Balata das Gesetz, daß die Fluavile den niedrigsten, die Albanane den höchsten Kohlenstoffgehalt zeigen und die Albane zwischen beiden liegen.

Chiclagutta. Nach der Erschöpfung des Chicle mit siedendem Wasser und Alkohol hinterblieb eine schokoladenbraune, leicht zerreibliche Masse. Sie wurde in Chloroform kalt gelöst. Die in diesem Lösungsmittel unlöslichen Beimengungen setzen sich nur langsam ab. Das Filtrat war nicht ganz klar und gelblich gefärbt. Durch Kochen mit Tierkohle wurde jedoch ein völlig farbloses, klares Filtrat erhalten.

Dieses, in viel Alkohol gegossen, ließ eine weiße, jedoch nicht feste, leicht bröckelnde Gutta ausfallen. Das darüber stehende Chloroform-Alkoholgemisch zeigte sehr starke Trübung und schied erst nach langem Stehen den dem Albanan entsprechenden und daher hier Chiclalbanan bezeichneten Körper ab. Bevor dieser aber zur Abscheidung gelangte, wurde die zuerst gefällte Chiclagutta von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und wieder in Chloroform gelöst. Beim Eingießen dieser Lösung in Alkohol erfolgte die Fällung der Gutta in weißer, flockiger Form. Zur Trennung von dem in der Fällungsform ähnlichen und daher der Gutta leicht beigemischten Albanan wurde die Chiclagutta aus Äther umkristallisiert. Dieses Lösungsmittel ist dazu ganz besonders geeignet, weil siedender Äther die Gutta leicht löst und nach dem Erkalten wieder vollständig abscheidet, sodaß nach Abfiltrieren des Äthers nur Albanan in Lösung bleibt.

Als nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Äther und Filtrieren nach dem Erkalten eine Probe des Filtrates durch Alkohol nicht mehr getrübt wurde, war die Gutta völlig rein und wurde zur Analyse verwendet wie bei Balagutta angegeben (S. 969). Das mikroskopische Bild des aus Äther umkristallisierten Präparates zeigte eine von der Balagutta verschiedene Form.

Die Chiclagutta besteht aus kürzeren, breiteren Nadeln, die kaum eine Krümmung zeigen.

Zu jeder Analyse wurde von dem unter Äther aufbewahrten Präparat eine gewisse Menge auf ein Filter gebracht und durch schnelles Abpressen vom Äther möglichst befreit. Das Material zeigte eine mehr pulverige Beschaffenheit als die Balagutta und größere spezifische Schwere.

Bei 100° im Schiffchen im H-Strome getrocknet, schmolz das Material zu einem farblosen, durchsichtigen Glase zusammen und nahm nach dem Erkalten im Exsikkator eine schwach milchige Trübung an.

Die Analyse ergab:

	Gefunden				Berechnet für	
	1.	2.	3.	Mittel	$C_{10}H_{16}$	$(C_{10}H_{18})$
C =	87.65	88.00	87.67	87.77	88.13	(86.84)
H =	12.82	13.04	12.93	12.93	11.86	(13.16)

Der Wasserstoffgehalt ist also für $C_{10}H_{16}$ etwas zu hoch gefunden worden. Das beobachtet man aber bei Kohlenwasserstoffen öfter.

Chiclalbanan. Zur Darstellung der Gutta wurde, wie soeben bemerkt, die Chloroformlösung des mit Wasser und Alkohol vorher erschöpften Chicle in Alkohol eingegossen. Die Chiclagutta fiel sofort aus und wurde aus dem Flüssigkeitsgemisch entfernt. Dieses selbst war trübe und ließ nach einiger Zeit in weißen Flocken ein Albanan ausfallen. Auch beim Umkristallisieren der Gutta aus Äther wurde noch eine geringe Menge des Körpers aus dem Ätherfiltrat durch Alkohol als ein weißes Pulver ausgefällt. Dieses wurde zusammen mit dem zuerst erhaltenen aus Äther-Alkohol umkristallisiert.

Es zeigte unter dem Mikroskop fächerförmige Nadelbüschel. Der Schmelzpunkt der im Exsikkator getrockneten Substanz war 55—57°. Die gesamte Ausbeute war aber nur gering, sodaß Elementaranalysen nicht ausgeführt werden konnten.

Zusammenstellung der aus Chicle isolierten Körper.

Bezeichnung	Aussehn	Schmelzpunkt	Gefunden		Formel	Berechnet f. d. Formel	
			C	H		C	H
Chiclafluavil	gelb, amorph	66—67°	77.54	12.55	$C_{10}H_{20}O$	76.82	12.93
					$C_{10}H_{18}O$	77.83	11.79
γ-Chiclalban	farblose, runde Körper	86—87°	80.33	12.40	$C_{15}H_{28}O$	80.36	12.50
β-Chiclalban	Sphärite bez. prismat. Kristalle	158—159°	82.50	11.40	$C_{18}H_{30}O$	82.35	11.55
					$C_{17}H_{28}O$	82.17	11.39
α-Chiclalban	Nadeln	219—221°	83.49	11.86	$C_{24}H_{40}O$	83.62	11.73
Chiclalbanan	Nadelbüschel	55—57°	—	—	—	—	—
Chiclagutta	schwach gekrümmte Nadeln	—	87.77	12.93	$C_{10}H_{16}$	88.13	11.86
					$C_{10}H_{18}$	86.84	13.16

Liebermannsche Cholesterinreaktion.

Substanz	Farbenübergänge innerhalb 24 Stunden	Fluoreszenz
Phytosterin	vorübergehend rosenrot — blau — blaugrün	—
α-Chiclalban . . .	violettrot — schwach rosa — rötlichgelb	gering
β-Chiclalban . . .	schwach rosa — rötlich — gelb	„
γ-Chiclalban . . .	in Essigsäureanhydrid unlöslich	—
Chiclafluavil . . .	braun — schmutzig braun	starke grüne Fl.
Chiclalbanan . . .	farblos — gelb	kleine Fl.

Hirschsohnsche Cholesterinreaktion.

Phytosterin	sofort violette Lösung
α-Chiclalban . . .	schwach gelbrötlich
β-Chiclalban . . .	"
γ-Chiclalban . . .	keine Färbung
Chiclafluavil . . .	allmählich schmutzig braune Lösung
Chiclalbanan . . .	keine Färbung

Hesse-Salkowskische Cholesterinreaktion.

Substanz	Schwefelsäure	Chloroform	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin	gelb	kirschrot, dann violett	grün	blauviolett
α-Chiclalban . . .	gelb	gelblich	grün	rötlich violett
β-Chiclalban . . .	"	hellbräunlich-gelb	"	violett
γ-Chiclalban . . .	bräunlichgelb	hellrosa	keine	"
Chiclafluavil . . .	orange	schwach rötlichgelb	schwach	"
Chiclalbanan . . .	farblos	schwach gelb	keine	rötlich

Tschirchsche Reaktion.

Substanz	Einige Milligramm auf dem Uhrglase mit konz. H_2SO_4 benetzt	Dazu rauchende HNO_3
Phytosterin	sofort orangegelb gefärbt	farblos
α-Chiclalban . . .	sofort schwach gelb, löst sich allmählich	sofort orange, löst sich nach kurzer Zeit
β-Chiclalban . . .	sofort orangegelb, löst sich schwer	sofort orange, löst sich nach kurzer Zeit
γ-Chiclalban . . .	allmählich rot, nur z. T. löslich, Lösung gelb	schwach rosa, löst sich nicht
Chiclafluavil . . .	sofort braun, löst sich	braun, löst sich
Chiclalbanan . . .	sofort gelb, löst sich nicht	gelb, löst sich.

Unterschichten einer Chloroformlösung mit konz. H_2SO_4 (Tschirch).

Substanz	Zone: tritt auf	Zone: Farben der Zone beim Auftreten	Zone: Farben der Zone nach 24 Std.	Chloroform nach 24 Std.	Chloroform nach 24 Tagen	Fluoreszenz	Auf Zusatz von mehr Chloroform nach 2 Tagen
Phytosterin .	nach 1/4 Std.	orange	braun-orange	blaß violett	gelbbraun	gering	oben gelb, unten hell-bräunlich
α-Chiclalban	nach 1/4 Std.	gelb	orange	schwach rosa	schwach violett	meer-grün	oben schwach violett, unten hellbräunlich
β-Chiclalban	„	„	hell-orange	farblos	schwach violett	„	oben farblos, trübe, unten farblos, klar
β-Chiclalban mit alkohol. Kali behandelt	„	schwach gelb	rotorange	hellbräunlich mit schwach rosa Schimmer	violett	dunkel grün	oben violett, unten braun
γ-Chiclalban	sehr spät	gelb	hell-bräunlich	trübe, farblos	farblos	keine	oben klar, farblos, unten schwach violett
Chiclafluavil	sofort	orange	braun-orange	hell-bräunlich	schwach rosa	grün	—
Chiclalbanan	sehr spät	—	schwach gelb	farblos	farblos, trübe	keine	oben trübe, unten klar

b) Kautschukgruppe.

Die Glieder dieser Gruppe enthalten neben sehr wechselnden, meist geringen Mengen „Harz“ vorwiegend einen Kohlenwasserstoff, den ich Kautschu-Gutta (Kautschugutta) genannt habe.

Der Kautschuk entstammt dem bei den Euphorbiaceen, Artocarpeen und Apocyneen[1]) in Form einfacher, ungegliederter Milchröhren die Rinde durchziehenden Milchsaft-Systeme. Der Milchsaft tritt bei der geringsten Verletzung reichlich aus. Er ist also ein physiologisches Sekret.

[1]) Über die Kautschuk liefernden Pflanzen vgl. auch Wiesner, Rohstoffe und das Literaturverzeichnis auf S. 994.

Über Bau und Verteilung der Milchröhren bei den Kautschuk liefernden Pflanzen hat Herr Chimani[1]) Mitteilungen gemacht.

Die Weite der Milchröhren beträgt bei:[2])

	Durchmesser der Zweigstücke.	Weite.
Castilloa elastica	12.5 mm	12.5—25 μ
Brosimum alicastrum	1.5 „	17.5—20 μ
Ficus elastica	5 „	12.5—25 μ
Urostigma Vogelii	8.5 : 10 „	17.5—20 μ
Cecropia peltata	10 „	20—25 μ
Hevea guyanensis	17 „	15—20 μ
„ brasiliensis	8.5 „	15—17.5 μ
„ spruceana	8 „	
Manihot Glaziovii	8 : 7 „	12.5—15 μ
Cleghornia sp. ig.	6 „	10—12.5—25 μ
„ cymosa	1.5 mm = Rindenstück	28.4—35.5 μ
	3 mm	12.5 : 40 μ
Landolphia florida	3 „	17.5 : 42 μ
	3 „	und 30 μ
„ Heudelotii	3 „	17.5—10 μ
„ Kirkii	3.5 „	5—7.5—10 μ
„ madagascariensis	3 „	7.5 μ
„ ovariensis	4 „	25—37.5 μ 12.5 : 25 μ
„ Petersiana	2 „	2.5—5—7.5 μ
„ Watsonii	3 „	15—20 μ
Hancornia spec.	3 „	17.5 : 55 μ 25 : 50 μ 12.5 : 52.5 μ
Parameria glandulifera		15—25 μ
Urceola elastica	4 „	12.5—15 μ
Willoughbeia javanica	3 „	20—22.5—25 μ

Da Gladstone und Hibbert aus physikalisch-chemischen Gründen dem Kautschuk, d. h. dem Kautschugutta-Molekül die enorm hohe Molekulargröße von 6504 gaben, lag es nahe, an eine Polymerisation zu denken und in der Tat nimmt denn auch C. O. Weber an, daß die Kautschugutta als solche im Milchsaft nicht vorgebildet sei, sondern sich aus einem öligen Primärkörper erst nachträglich durch Polymerisation bilde. Ich teile jedoch die von Jong und Haas geäußerten Bedenken gegen diese Vorstellung. Webers „Öl“ enthielt offenbar Äther.

[1]) Unters. über Bau und Anordnung der Milchröhren unter bes. Berücksichtigung der Guttapercha und Kautschuk liefernden Pflanzen. Diss. Bern 1895 (Bot. Zentralbl. 1895, LXI). Vgl. auch bez. der Milchröhren von Castilloa elastica Krassnossemskawos Dissert. Moskau 1897.

[2]) Nach Messungen von Chimani.

Der Kautschuk wird zur Zeit noch vorwiegend von wildwachsenden Pflanzen gesammelt, aber überall wachsen Kulturen wie Pilze aus dem Boden. Die Engländer gründeten Kulturen auf Ceylon in Assam, in Malacca, auf Trinidad und den westindischen Inseln, die Belgier solche am Kongo, die Nordamerikaner in Mexiko und Zentralamerika, die Holländer in Niederl. Indien, die Deutschen in Ost- und Westafrika (besonders in Kamerun) und auf Neu-Guinea.

Der rohe Milchsaft — Latex — koaguliert entweder freiwillig an der Luft oder wird durch eigenartige Koagulationsmittel (s. weiter hinten) zum Koagulieren gebracht. Das bei der Koagulation sich abscheidende Serum wird entweder fortgegossen oder über dem Feuer mit dem Kautschuk eingetrocknet. Ammoniak verhindert die Koagulation und konserviert.[1])

Der Koagulation an der Luft steht die Koagulation durch chemische Mittel gegenüber. Schon das Räuchern (s. unten) gehört hierher, da dabei Essigsäure und Kreosot gebildet werden. Ferner kann man durch Zusatz von viel Wasser oder Kochen mit Wasser Gerinnung hervorrufen, dann durch Anspritzen des austretenden Milchsaftes mit Kochsalzlösung, Zusatz von Pflanzensäften (Sachacamote, Bossanga usw.) tierischen Auszügen (Ameisen) oder Pflanzenteilen (Aurantiaceensamen) zum Milchsafte, endlich durch Zusatz von Alaun, Kochsalz, Schwefelsäure, Salzsäure, Seifenwasser, Alkohol, Sublimat, Chlorcalcium, Oxalsäure, Ameisensäure, Zitronensäure u. a. Auch der Gerinnung vorausgehendes Sterilisieren des Milchsaftes mit Formaldehyd, Guajacol, Thymol ist versucht worden.

Die Kraft der einzelnen Koagulationsmittel haben de Jong und Tromp de Haas[2]) quantitativ zu ermitteln gesucht. Sie setzten zu einer bestimmten Quantität Milchsaft (von Castilloa elastica) eine bestimmte Quantität Koaleszenzmittel, schieden das Produkt mit Wasser aus und wogen.

Sie fanden, daß bei Eisessig, Alkohol und Aceton, wenn durch Wasser gereinigter Milchsaft benutzt wird, die Koaleszenz proportional der Menge des Koalisierungsmittels verläuft.

Über die chemischen Koagulationsmittel[3]) des Milchsaftes von Manihot Glaziovii hat Zimmermann[4]) Versuche angestellt. Als

[1]) Johnsen, Dingl. polyt. Journ, 130, S. 156, vgl. hierzu Meyen, Pflanzenphysiologie Jong und Tromp de Haas Ber. d. chem. Ges. 1904, 3300. Weber ebenda 1903, S. 3111.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 37 (1904), S. 3301.

[3]) Vgl. auch Rousseau, Bull. technol. de la soc. des anc. élèves etc. u. Zeitschr. Nahrungsmittelunters. 1892.

[4]) Der Pflanzer 1905, S. 305.

unbrauchbar erwiesen sich: Alaun (5%), Ammoniak, Ferrocyankalium (5%), Kaliumbichromat (5%) Sublimat (1 u. 5%). Unvollständige oder sehr langsame Fällung bewirken: Formalin 2%, Kochsalz (2 u. 5%), Pyridin (2 u. 4%). Eine breiartige Fällung bewirken: Gerbsäure (2 u. 5%) und Rindenextrakt von Acacia recurrens. Gute Fällung geben: Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Lysol und rohe Karbolsäure (3%).

Eine Theorie des Koagulationsprozesses haben de Jong und Tromp de Haas aufgestellt. Sie sagen: „die Oberflächen der Kautschukkügelchen bekommen durch Lösung der Harze ein größeres Klebevermögen, wodurch sie sofort aneinander haften, sobald sie aneinander stoßen. Die spezifische Gewichtsveränderung der Lösung bei Zugabe des Koagulationsmittels begünstigt das Aneinanderkleben der Kügelchen. Beim Kochen mit Wasser werden die Harze zwar nicht gelöst, aber der Kautschuk wird klebriger und so bewirkt Koagulieren des gereinigten Saftes durch Kochen auch ein Aneinanderhaften der Kügelchen, das durch die Bewegung der Flüssigkeit befördert wird.“

Danach handelt es sich beim Kautschuk nicht um eine „Koagulation“ (Gerinnung), sondern um „Koaleszenz“ (Verschmelzung) oder Koalisation.[1])

Über Biffens[2]) Versuche zur Abscheidung mit der 6000 Touren in der Minute ausführenden Milchzentrifuge berichtet Schumann.[3]) Der Milchsaft von Hevea brasiliensis lieferte hierbei 28—30%, der von Castilloa elastica 25% Kautschuk. Auch durch einfaches „Schlagen“ kann man den Milchsaft koagulieren.

Preyer[4]) schlägt vor, die zentrifugierte Milchsaftcrême in eine wässerige siedende Lösung von Chloralhydrat oder Ameisensäure zu bringen und einige Minuten damit zu kochen. Man erhält hierbei den Kautschuk rein weiß. Er bleibt auch an der Luft rein weiß und enthält, wenn gut mit Wasser ausgewaschen, weder Harze noch Eiweißstoffe.

Die Färbung des Kautschuks wird wohl durch Enzyme (Oxydasen) hervorgerufen.

[1]) Vgl. hierzu auch C. O. Weber, Z. Frage d. Kautschuk-Koagulation und Kautschuklöslichkeit. Gummizeit. 1905, S. 354.

[2]) Ann. of botany XII, 1898, S. 165.

[3]) Notizbl. d. k. bot. Gart. Berlin 15 (1898).

[4]) Tropenpflanzer III, S. 330.

Ditmar[1]) gibt folgende Übersicht über die Koaleszenzmittel:

I. Natürliche Methoden:
   1. Einfaches Verdunstenlassen an warmer Luft;
   2. Verdunstenlassen am menschlichen Körper.

II. Mechanische Methoden:
   1. Durch Schlagen, Buttern bei 50°;
   2. Durch Zentrifugieren nach Biffen.

III. Chemische Methoden:
   1. Räucherung z. B. mit der Räucherungsmaschine von Cardoco Danin[2]);
   2. Einfache Kochmethode;
   3. Zusatz eines großen Quantums Wasser;
   4. Durch Salzwasser;
   5. Durch Vegetabilien, wie die Samen von Aurantiaceen, der Saft von Sachacamote, Bossasangasaft, die Wurzelknollen von Ipomoea bona nox;
   6. Durch Chemikalien wie Alaun, Schwefelsäure, Seesalz, Seifenwasser, Alkohol, Sublimat, Calciumchlorid, Salzsäure, Phönicinschwefelsäure, Aceton, Eisessig, Ameisensäure, mit H_2SO_4 versetzte 4% Phenollösung;
   7. Durch Urin;
   8. Durch Sterilisieren mit Formaldehyd, Guajacol- oder Thymollösung, dann Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Oxalsäure, Ameisensäure, Zitronensäure oder mit wässerigen Extrakten der Termiten und Ameisen.

Von den ca. 57500 Tonnen Kautschuk, die im Jahre produziert werden, entfallen auf das Amazonasgebiet, Brasilien, Peru und Bolivien ca. 25000 T., auf West- und Ost-Afrika und den Congo 24000 T. Hauptmärkte sind Liverpool und Antwerpen.

1. Euphorbiaceenkautschuk.

a) Hevea-(Para) Kautschuk.

α) Hevea-Kautschuk aus dem Amazonasgebiete und benachbarten Gebieten.

Der Parakautschuk ist der beste und der am reichlichsten gewonnene (ca. 40% der Gesamtproduktion).

[1]) Gummizeit. 1905, S. 929.

[2]) Ebenda S. 439.

Er wird von Arten der Euphorbiaceengattung Hevea vorwiegend im Gebiete des Amazonas gesammelt. Die wichtigsten Arten sind:[1]) Hevea brasiliensis Müll. Arg.[2]) (Hevea Sieberi Warb.) am unteren Amazonas in der Provinz Para, Hevea Spruceana Müll. Arg. höher am Amazonas hinauf, z. B. an der Mündung des Tapajos, H. guyanensis Aubl. (Siphonia elastica Pers.) im französischen Guyana bis zum Rio negro. Aber auch andere Arten werden zur Kautschukgewinnung herangezogen. Das Gebiet der Heveaarten ist etwa halb so groß wie Europa. Sie wachsen aber sehr zerstreut. Die Kautschukproduktion ist immer weiter den Amazonas hinaufgerückt, bis 6000 Meilen von Para in das Quellgebiet am Ostabhange der Anden. Jetzt ist Manaos, 1000 Meilen von Para, Hauptemporium des Parakautschuks.

Hevea brasiliensis (Seringeira boa da vargem), der wichtigste Kautschukbaum des Amazonasgebietes (am Madeira, Purus, Juruá,

---

[1]) Warburg, Die Kautschukpflanzen und ihre Kultur, Berlin 1900. (Auch im Tropenpflanzer), franz. von Vilbouchewitsch, Paris 1902. Über Kautschuk vgl. ferner Marckwald und Frank, Über Herkommen und Chemie des Kautschuks, Dresden 1904. (Abdr. a. d. Gummizeitung), Hofer, Kautschuk und Guttapercha, Wien 1880. Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen, Dresden 1899 (mit Tabellen und Karten); Morris, Plantes produissant le caoutchouc du commerce, Bruxelles 1899. Peter Reintgen, Die Kautschukpflanzen. Eine wirtschaftsgeographische Studie. Beiheft. z. Tropenpflanzer 1905. F. Clouth, Gummi, Guttapercha und Balata, Leipzig 1899. Schumann, Die Kautschukpflanzen Ostafrikas in Englers Deutschostafrika. Semler, Tropische Agrikultur; Dieterich, Zeitschr. d. mitteleurop. Motorwagenver. 1904. H. Jumelle, Les plantes à caoutchouc et à gutta dans les colonies françaises, Paris 1898 und les plantes à caoutchouc et à gutta, exploitation, culture et commerce dans tous les pays chauds, Paris 1903. Romburgh, Caoutchouc en Getah-Pertja en Ned. Indie. Mededeel. uit s'lands plantentuin 1900 (franz. 1903). Hassak, Der Kautschuk und seine Industrie, Wien 1901. de Loos, Caoutschuk en Guttapercha, Publik. d. Koloniaal Museum Haarlem. Grélot, Orig. bot. des Caoutsch. et Guttaperch. Thèse Paris 1899. Dewèvre, les caoutsch. afric. Bruxelles 1895; Chapel, le Caoutsch. et la Guttap. Paris 1892; Seeligmann, Le Caoutsch. et la Guttap. Paris 1896; Baucher, Et. s. l. arbres à caoutsch. d. l. Senegamb. Bull. soc. geogr. comm. Bruxelles 1884. Ule, Kautschukgewinnung und Kautschukhandel am Amazonenstrom. Tropenpfl. 1905. Weitere Mitteilungen in der „Gummizeitung“ und im „Tropenpflanzer“. (Ich folge im wesentlichen Warburg und anderen Aufsätzen im Tropenpflanzer.)

Zu der auf S. 57 angegebenen periodischen Literatur ist seitdem noch gekommen: Zeitschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide (R. Ditmar). Ferner findet man Mitteilungen über Kautschuk in der Zeitschrift Industrie et commerce du Caoutsch. et de la guttap. Bruxelles; im Journ. de l'agriculture tropicale und der Revue des cultures coloniales, sowie im Annuaire agricole, commercial et industriel des colonies de la républ. française; neuerdings auch im Imperial institute journal.

[2]) Abgebildet in meinen Indischen Heil- und Nutzpflanzen, Taf. 125.

Javary, Ucayali), kommt nur auf dem Überschwemmungsgebiete (vargem) vor und wird auf der terra firma durch andere Hevea-Arten und auch durch Castilloa ersetzt. An den linksseitigen Nebenflüssen und am Rio negro liefert H. discolor Kautschuk.

Schon Mitte der siebziger Jahre wurde der Kautschukbaum nach Indien gebracht.[1]) Die Pflanzen gediehen besonders in Ceylon (Heneratgoda) gut. Der von dort 1905 in den Handel gebrachte Kautschuk, den ich sah, war mindestens so gut wie der beste Parakautschuk. Von Ceylon wurde die Pflanze an die anderen asiatischen Kolonien (z. B. Burmah) und die Länder der malayischen Halbinsel verteilt. In Java gedeihen die Kulturen sehr gut. Ich sah dort schon 1889 eine prosperierende Plantage.[2]) Auch nach Jamaica und Kamerun ist Hevea gebracht worden.

Die Gewinnung erfolgt im Amazonasgebiete auf folgende Weise.[3])

Die Kautschuksammler, Seringeros, Seringueros, Seringueiros oder Ciringeros (nach dem Kautschukbaume: Pao de Seringa, Xerringa oder Ciringa) benutzen besonders die Trockenperiode zum Einsammeln. Die ältere Methode der Einsammlung besteht darin, daß man mit einer Axt (Machadinho) 10—20 cm voneinander entfernte ziemlich tiefe Horizontalschnitte in den Stamm macht. Man beginnt so hoch oben wie man reichen kann und schreitet nach unten fort, jeden folgenden Tag 20—30 cm tiefer eine neue Kerbschnittreihe herstellend. (Nach Ule wird unten begonnen und nach oben fortgeschritten.) Sobald der Boden erreicht ist, beginnt man wieder von oben und macht in den Zwischenräumen neue Schnitte. So erhält ein Baum innerhalb dreier Monate bisweilen 70 Schnitte und mehr in übereinander liegenden Reihen (Geração). Ein fußdicker Baum kann sechs Kerbschnittreihen nebeneinander vertragen. Jetzt wird vielfach eine kleine kurzstielige Axt (Machado) benutzt, deren Schneide nur 3 cm lang und deren scharfe Kante 5 mm breit ist. Man haut mit ihr an etwa 12 Stellen einige Zentimeter tiefe, schräge, senkrechte oder V förmige Kerbschnitte in den Stamm. Jede Kerbe liefert innerhalb

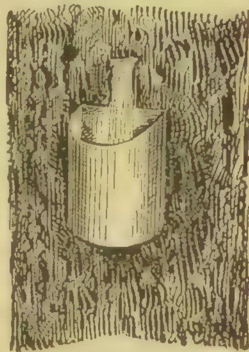


Fig. 71.
Tigelinha.

[1]) Über die Kultur der Kautschukpflanzen vgl. auch Semler, Tropische Agrikultur.

[2]) Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen, Taf. 125.

[3]) F. Clouth, Gummi, Guttapercha und Balata, Leipzig 1899, Keller-Leuzinger, Vom Amazonas und Madeira, Warburg, a. a. O., Ule, Kautschukgewinnung am Amazonenstrom, Tropenpflanzer 1905, Beiheft, Johnson, Cultivat. and prepar. of Para Rubber London 1904, ferner Originalaufnahmen von G. Hübner in Manaos mit Text von E. Ule, Schleich Nachf. in Dresden.

1—3 Stunden ca. 30 cm^3 Milch. Ein kräftiger Baum erträgt gut alle 2—3 Tage 10—20 solcher Schnitte. Zum Auffangen der Milch werden unter den Kerbschnitten mit Hilfe von Lehm kleine Becher aus Weiß-



Figur 72.

Ein Arbeiter entfernt die Tassen von einer Hevea, um sie in die Calebasse zu entleeren, die er in der linken Hand trägt (Amazonas). Phot.

blech (oder Ton), die auf der einen Seite konkav sind (Schwalbennest oder tigelinha (Fig. 71) oder Tassen (Fig. 72) angebracht. Die oberen Wunden werden durch ein Gerüst (Mutá) bedient (Fig. 73).

In abliegenden Gegenden, besonders aber am Rio negro, verfährt man auch in der Weise, daß man um die Basis des Baumes einen schrägen Bandstreifen aus Lianen oder Palmblattstielen (Mauritia flexuosa) oder ein Seil legt, das die aus den Wunden ausfließende Milch gegen die tiefste Stelle hinleitet, wo sie in ein daselbst angebrachtes Gefäß läuft (Fig. 74). Diese irrationelle Methode, bei der viel Milchsaft verloren geht, heißt nach der Rinne Arrocho.

Die Becher müssen nun, so bald als möglich, bevor der Milchsaft gerinnt, in größere Gefäße (Balde) entleert werden. Mit diesen Gefäßen begibt sich der Seringero in die Hütte und beginnt sofort mit dem Räucherungsprozesse. Er schüttet die Milch in ein großes flaches Gefäß (Bacia de Folha) und entzündet unter einem kleinen, eigenartigen, domartigen Rauchfang aus Blech oder Ton (Boião) ein Feuer, in das er von Zeit zu Zeit „Palmnüsse“ wirft. Besonders werden hierfür die Samen von Attalea excelsa (Urukuri) und A. speciosa, Maximiliana regia (Tukuma), Orbignya Martiana Barb. Rdrg., Euterpe edulis oder Bertholletia excelsa benutzt. Sobald sich starker Rauch entwickelt, gießt er mit einem Schöpfgefäße (Cuia) etwas von der Milch möglichst gleichmäßig auf eine eigenartige, mit Ton beschmierte ruder- bezw. spatelförmige Palette (Forma) und



Figur 73.
Ein Seringueiro im Begriff den Baum (Hevea) mit Hilfe eines Gerüstes (Mutá) anzuzapfen.
Aus Ule, Kautschukgewinnung (Hübner phot.).

bringt dieselbe unter beständigem Drehen in den Rauch (Fig. 75). Die Milch koaguliert alsbald zu einer etwa 1 mm dicken Haut. Die Operation wird so oft wiederholt, bis der „Bisquit“ die gewünschte Größe erhalten hat. Ein Arbeiter koaguliert etwa $2^1/_2$—3 Ko. in einer Stunde. Dann wird der fertige Bisquit (Plancha) von der Palette abgelöst und getrocknet. Er bildet den Para fin. Schlechtgeräucherte, unvollkommen getrocknete Bisquits heißen Para entrefin (grosso, coarse).



Figur 74.
Das Anzapfen (Arrocho) der Hevea brasiliensis in Brasilien. Nach Wickham.

Die in den Bechern oder der Schale von selbst koagulierten Milchsaftmassen werden zu Klumpen gepreßt. Sie bilden den Negerkopf.

β) Hevea-Kautschuk
von Indien, Ceylon, Malakka, Neu-Guinea und Sumatra.

Über die in Ceylon kultivierten Pflanzen vgl. oben. Die Anzapfung erfolgt nach Willis in Ceylon in der Weise, daß zunächst die Rinde von etwa 2 m Höhe an bis zur Erde vorsichtig glatt geschabt und sorgfältig gebürstet wird. Dann wird 15 cm über dem Boden aus Lehm eine Rinne mit zwei oder mehr Ausflußöffnungen gemacht und über den letzteren Kokosschalen befestigt. Nun werden in horizontalen Abständen von ca. 25 cm, in vertikalen Abständen von ca. 30 cm mit Hilfe von Meißel und Holzhammer vorsichtig V-förmige, 10 cm lange Einschnitte in die Rinde gemacht, die nicht bis zum Cambium reichen dürfen. (V-Schnitt, Ceylonschnitt.[1])) Sie

[1]) Abgebildet im Tropenpfl. 1903, S. 614.

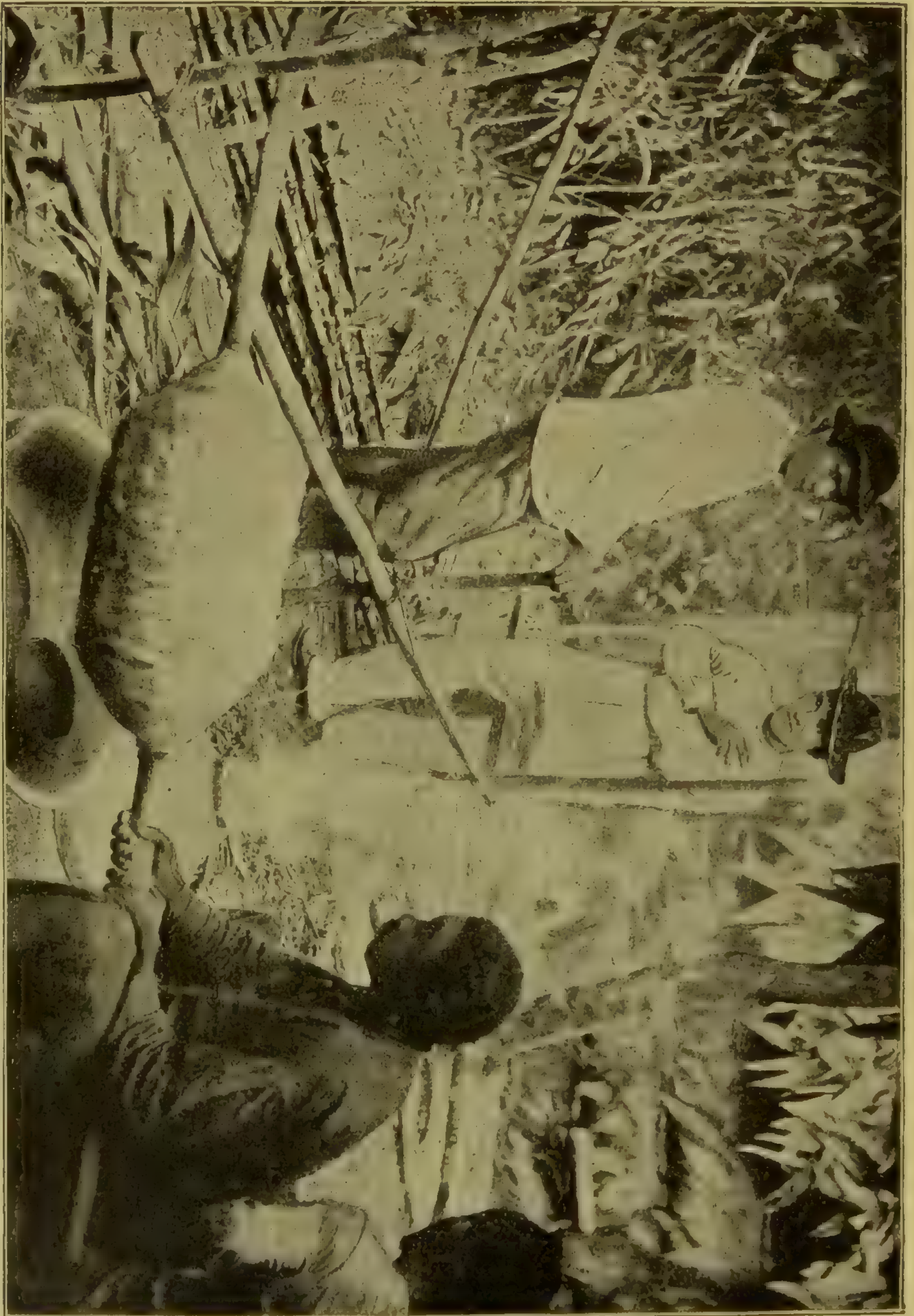
bedecken (oft in 20 „Ringen“) die ganze geputzte Fläche der Rinde. Der austretende Milchsaft fließt in die Rinne und von dort in die Gefäße. Diese werden, sobald sie gefüllt sind, an einen warmen Ort gestellt. Schon nach wenigen Stunden ist die Milch zu einem



Figur 75.
Die Räucherung des Kautschuks mit Palmnüssen (Defumação da borracha) im Amazonasgebiet unter Anwendung kleiner „Ruder“ zur Herstellung kleiner Kuchen.
Aus Hubers Arboretum amazonicum.

festen Kuchen geronnen. Der an der Rinde eingetrocknete Milchsaft wird in Strähnen abgezogen und zu Knäueln geformt. Man kann den Baum 4—8 Wochen lang in wöchentlichen Pausen anzapfen. Am meisten wird aber wohl jetzt der Grätenschnitt (Fig. 78) nach der

Methode Curtis[1]) benutzt (Erneuern der Schnittfläche). Aber auch die „Spiralschnittmethode" (s. weiter unten) wird in Ceylon geübt.



Figur 76. Aufgießen der Milch auf die Holzform, um größere Kuchen zu erzeugen (Amazonas). Aus F. Clouth, Guttapercha (Hübner phot.).

Den Vorschlag von Berkhouts, das Anzapfen der Kautschukbäume, ähnlich wie bei der französischen Harzungsmethode (s. d.) vorzunehmen, halte ich für ganz verkehrt, denn die Dinge liegen hier

¹) Tropenpfl. 1904, S. 247.

ganz anders. Bei den Kautschukbäumen werden in der Rinde liegende normale Milchsaftröhrensysteme geöffnet, bei der Seestrandkiefer entsteht nach der Verwundung im Neuholz ein System pathologischer Kanäle (siehe das Kapitel Harzfluß). Die französische Harzungsmethode ist völlig ungeeignet für die Kautschukgewinnung.

Die Konstruktion passender Messer für die Einschnitte wurde viel studiert (Collins, Wray). Es kommt in der Tat ziemlich viel darauf an, daß die Schnitte nicht zu tief gehen, namentlich nicht das Cambium verletzen.



Figur 77.
Eine der in Indien (Ceylon) üblichen Methoden, die dort kultivierte Hevea anzuzapfen, um Kautschuk zu erhalten. Phot.

Außer auf Ceylon wird Hevea im großen Stile jetzt auf Malakka kultiviert, wohin sie schon 1877 gebracht wurde und wo jetzt ein förmlicher „rush into india rubber“ herrscht. Der Ceylon- und Malakka-Kautschuk erzielt jetzt den gleichen Preis wie Parakautschuk. In fast allen Teilen Indiens nimmt das Interesse an Kautschuk zu. So wachsen die Pflanzungen in Mysore, Travancore, Assam, Birma, rasch. Nicht nur bei Mergui King Island und Rangoon, sowie im Distrikte Toungoo, finden sich prosperierende Plantangen, sondern auch allenthalben sonst, da die Regierung die Anlage solcher Pflanzungen

begünstigt. Heut mögen allein auf der malayischen Halbinsel schon 6 Mill. Kautschukbäume stehen. Die Ausfuhr Calkuttas an Kautschuk betrug 1905/06 3205 cwts im Werte von 747454 Ruppies.



Figur 78.

Der Grätenschnitt auf Ceylon (Heneratgoda) angewendet. Der Milchsaft wird in Kokosschalen aufgefangen. Phot.

In den Straits Settlements (Malakka) werden eigentümliche schräge Kerbschnitte ⬭ gemacht, zunächst in der Richtung von rechts nach links, dann von links nach rechts, von unten her aufsteigend (Fig. 79).

Eine andere, in den Straits settlements geübte Methode beschreibt Kurt Busse.[1])

„Das Instrument, dessen man sich am meisten bedient, ist ein gewöhnliches Hufmesser. Das gebogene Ende wird stets äußerst scharf gehalten. Die Bäume werden durchschnittlich nach vollendetem sechsten Jahre angezapft.

Dicht über dem Boden wird das Messer angesetzt und ein senkrechter Schnitt von etwa $1^1/_2$ m nach oben geführt, womit ein Rindenstück von 5—7 mm Breite entfernt wird. Die so entstandene Rinne bildet den Hauptkanal für den auslaufenden Saft; darauf werden die seitlichen Schnitte nach dem sog. „Häringsgrätensystem“ geführt. Am unteren Ende des Kanals wird in den Stamm ein gebogenes Eisenblech eingetrieben, auf dem der Latex in einen darunter stehenden Behälter fließt. Letzterer enthält etwas reines Wasser mit 2% Formalin gemengt, wodurch ein sofortiges Koagulieren verhindert wird. Die Seitenschnitte werden von den Pflanzern in recht verschiedener Ausdehnung ausgeführt, auch ist die Stärke der entfernten Rindenstücke verschieden.“



Figur 79.
Eine der in den Straits Settlements üblichen Methoden der Gewinnung des Milchsaftes der daselbst kultivierten Hevea brasiliensis.
Tschirch del.

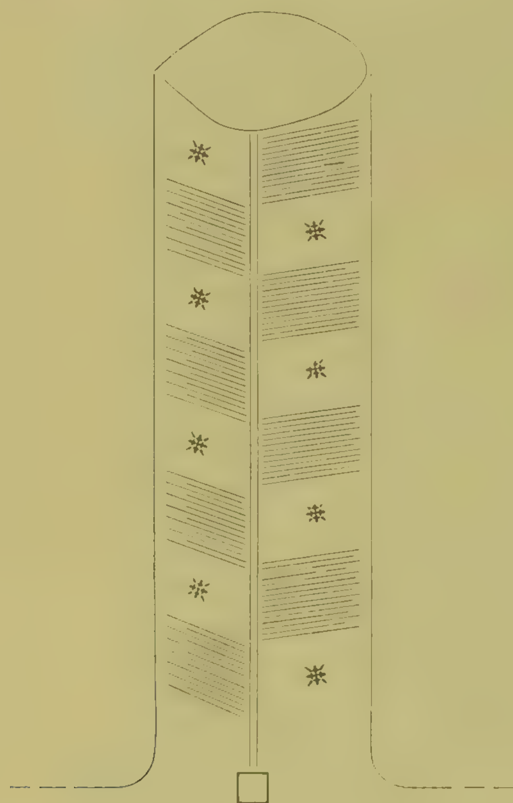
Die beiden Figuren 80 u. 81 (auf S. 1004) veranschaulichen zwei Arten des Anschnittes.

In Südost-Sumatra, z. B. in Bangkattan, Regentschaft Assahan, wo jetzt auch viel Hevea brasiliensis gepflanzt wird, macht man in die Rinde von etwa siebenjährigen Bäumen mit Hilfe eines sehr eigenartigen Hohlmeißels schräggestellte Einschnitte von rechteckigem Umriß[2]) (Fig. 82). Der Hohlmeißel ist unten zugeschärft und besitzt eine verstellbare Arretierungsvorrichtung (x in Fig. 82), die die Tiefe der Einschnitte zu regulieren erlaubt. Meist stößt man den Meißel nur 0.5—1 cm tief in die Rinde, niemals bis zum Cambium (der sogen.

[1]) Tropenpflanzer 1906, S. 210.

[2]) Ich verdanke die nachfolgenden Angaben einem sumatranischen Kautschukpflanzer. (1906.)

„Netzhaut“). Durch das Einstoßen des hohlen Meißels wird ein ca. 3 cm langes und 1 cm breites Stück Rinde herausgelöst, die herausgelösten Stücke schieben sich im Hohlraum des Meißels automatisch nach oben und fallen bei einer weiter oben angebrachten Öffnung (z) seitlich heraus. Unter dem Einschnitt wird ein mit einem seitlichen Sporn versehener Topf an der Rinde befestigt, in dem der Milchsaft sich sammelt (Fig. 82). Zunächst wird — man beginnt unten am Baum — ein Einschnitt schräg von rechts nach links gemacht. Am folgenden



Figur 80.

Anschnitt über den dritten Teil des Stammumfanges bis ca. 1.50 m über dem Boden.

═ Erster Anschnitt, 30 Schnitte auf ca. 20 cm.
✳ Die vierte Anschnittfläche nach 18 Monaten in Bearbeitung.



Figur 81.

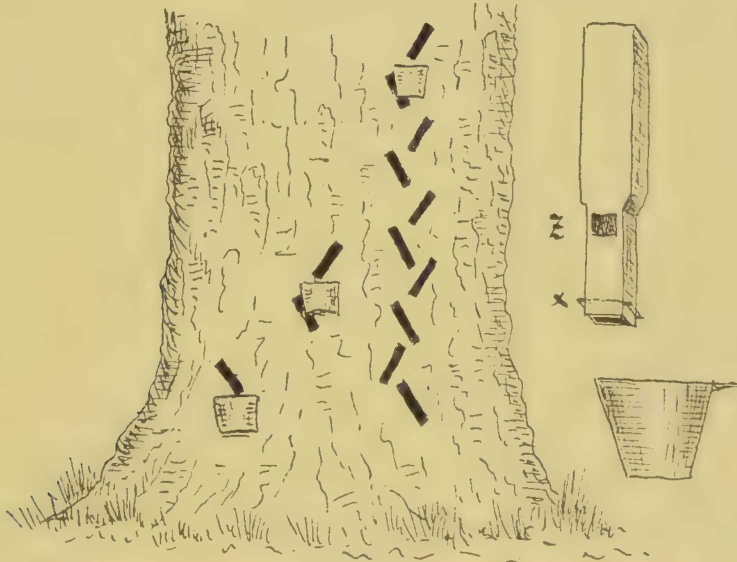
Der dritte Teil des Stammumfanges bis ca. 1.50 m über dem Boden.

═ Erster Anschnitt, 30 Schnitte auf ca. 7 cm.
⚔ Vierter Anschnitt (nach 18 Monaten).
++ Siebenter Anschnitt (nach 42 Monaten).
Dasselbe wiederholt sich nach 9 Anschnitten auf den mit o bezeichneten Teilen.

Nach Busse.

Tage wird dann ca. 10 cm höher ein Einschnitt von links nach rechts hergestellt und der Topf unter diesem befestigt. So steigt man mit den Einschnitten und mit dem Topfe allmählich von unten nach oben am Baume hinauf bis etwa 30 Einschnitte über einander liegen. Oft bringt man am gleichen Baum mehrere Reihen Einschnitte neben

einander an, doch macht man sie nie zu nahe bei einander und nie an der Nordseite des Baumes. Die Wunden vernarben gut und rasch. Die Wunden werden frühmorgens geschlagen. Nachmittags tritt kein Milchsaft mehr aus. Nur der Vormittagssaft wird aufgefangen. Die Töpfe werden in flache 8 cm hohe Gefäße entleert. Man setzt alsdann etwas Essigsäure hinzu und rührt um. Sobald sich der Kautschuk-



Figur 82.
Die in SO-Sumatra (z. B. in Bangkattan, Regentschaft Assahan) bei der Gewinnung des Milchsaftes der kultivierten Hevea brasiliensis benutzte Methode.

Tschirch del.

kuchen vom Serum getrennt hat, wird es herausgenommen und sofort in einer Maschine zu ca. 3 mm dicken „Fellen" gestreckt. Diese sumatranische Methode, bei der der Baum fast gar nicht leidet, halte ich besonders auf Grund der mikroskopischen Untersuchung des Milchröhrensystems für die zur Zeit beste und rationellste. Denn erstlich dürfen die Schnitte nicht zu schmal sein, da sie sich sonst zu schnell schließen und dann müssen sie schräg geführt werden.

Die sumatranischen Felle, die ich sah, waren von ausgezeichneter Güte, dem besten Para mindestens gleichwertig.

Neuerdings ist Hevea brasiliensis auch in Kamerun angepflanzt worden und — im größeren Stile — auf Neu Guinea, sowie auf Samoa.[1]) Die Neu-Guinea-Kompagnie hatte 1905 schon 427000 Bäume.

[1]) Tropenpfl. 1905, S. 720.

b) Manicoba oder Ceara Kautschuk.

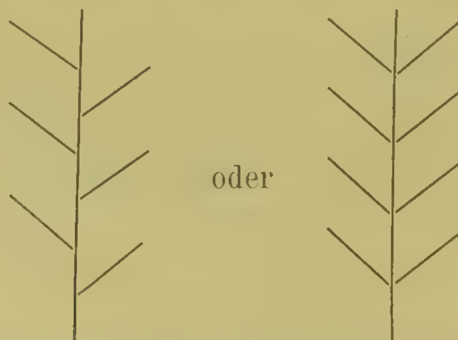
Dieser Kautschuk kommt aus der mittelbrasilianischen Provinz Ceara (südlich vom Amazonas) und wird von der Euphorbiacee Manihot Glaziovii Müll. Arg. (Manicoba)[1]) gesammelt. Man breitet am Boden rings um den Baum große Blätter und schabt eine dünne Schicht der Außenrinde bis zu einer Höhe von ca. 1.5 m vom Baume ab. Alsbald beginnt das Ausfließen der Milch. Ein Teil derselben gelangt bis zum Boden, ein anderer koaguliert am Stamm. Nach einigen Tagen wird dieser letztere in Strähnen vom Baume abgezogen, zu Kugeln zusammengerollt oder lose in Säcke verpackt (Ceara scraps). Der auf den Boden fließende Teil koaguliert dort in Form kleiner Platten und Tropfen.

Neuerdings wird auch in Ceara das Erntesystem des Parakautschuks angewendet, meist mit kleinen Zinnbechern.

Manihot Glaziovii wird in seiner Heimat kultiviert. Die Kulturversuche in Indien haben keine sehr günstigen Resultate ergeben. Sie ist daher — aber mit Unrecht — meist aufgegeben worden. Über die Kultur in Afrika (Togo, Ostafrika) läßt sich noch nichts Abschließendes sagen. Die Ostafrika-Kompagnie besitzt Anpflanzungen.

Die Anzapfung erfolgt am besten erst im fünften bis sechsten Jahr. (Biffen.)

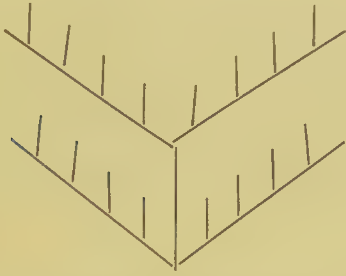
Die Methoden der Anzapfung hat Bouysson im französischen Kongo studiert. Er versuchte zuerst den „Grätenschnitt“



dann, da dieser sich nicht bewährte, den „Doppelkandelaberschnitt“.[2])

[1]) Abgebildet in meinen Indischen Heil- und Nutzpflanzen, Taf. 124.

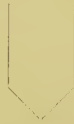
[2]) Die Bezeichnungen rühren von Warburg her.



Distanz der Vertikalschnitte: 10 cm

Bei drei Schnittsystemen nach dieser Methode erhielt er die doppelte Menge Kautschuk wie beim Grätenschnitt.[1])

Warburg empfiehlt Schnitte etwa der Form:



und Anbringen von je einem Becher unter je einem Schnittsystem.

Endgültig erledigt ist die Frage nicht, welche Schnittmethode die beste ist. Es werden Versuche gemacht. Offenbar eignet sich nicht eine Methode für alle.[2])

Auch für den Ceara-Kautschuk wird Abscheidung des Kautschuk durch koagulierende Mittel oder Zentrifugieren vorgeschlagen.

c) Andere Euphorbiaceenkautschuke.

In Südangola wird angeblich Euphorbia rhipsaloides Welw. (= Cassoneira) zur Gewinnung eines — minderwertigen — Kautschuks herangezogen.

Caucho blanco.

In Süd- und Mittelamerika lieferte auch die Euphorbiacee Sapium biglandulosum (Excoecaria biglandulosa, Stillingia biglandulosa) oder Sapium tolimense G. L. Kautschuk, z. B. den früher sehr geschätzten Columbia virgin rubber. Der Baum ist jetzt fast ausgerottet (Thomson).[3])

[1]) Bei Funtumia (Kicksia) elastica erhielt F. Moeller in Uganda bessere Resultate mit dem Grätenschnitt wie mit dem Doppelkandelaberschnitt (Tropenpfl. 1905.) Die Schnitte bei Manihot sind auch abgebildet Tropenpfl. 1904 S. 456.

[2]) Vgl. z. B. Gruner, Vergleich. Zapfversuche nach verschied. Methoden etc. Tropenpfl. 1906 S. 382.

[3]) Vgl. im übrigen Reintgen, Beih. z. Tropenpflanzer 1905. Warburg, Tropenpfl. III.

Pirahazokautschuk.

Der Pirahazokautschuk Madagaskars wird von Euphorbia Pirahazo gewonnen,[1]) ein anderer madagassischer Kautschuk von Euphorbia Intisy.

Kautschuk von Euphorbia elastica Altamirano et Rose n. sp.

Daß der Palo amarillo genannte, in Michoacán, Guanajuato, Jalisco und im Westen des Staates Mexiko vorkommende Baum reichlich Milchsaft liefert, berichtete 1905 Altamirano.[2]) Er bestimmte und benannte die neue Spezies mit Rose zusammen als Euphorbia elastica. Der sehr dünnflüssige Milchsaft, der aus mit Hilfe von Äxten oder Messern (machetes) in schräger Richtung geführten Einschnitten ausfließt, wird in Petroleumbehältern oder Töpfen aufgefangen. Die Milch des Baumes enthält 18—20% Kautschuk und 40% Harz. Der vom Harze abgetrennte Kautschuk soll, wie R. Endlich[3]) berichtet, den caucho negro, das Produkt von Castilloa elastica, übertreffen.

Bezw. weiterer Euphorbiaceenmilchsäfte siehe unter Euphorbium und Guttapercha.

Mir scheint, daß man den Euphorbiaceenkautschuken die größte Aufmerksamkeit widmen sollte wegen des in ihnen enthaltenen „Schwellkörpers“ (s. unten).

2. Artocarpeenkautschuk.

a) Castilloakautschuk.

Der zentralamerikanische oder Castilloakautschuk, Caucho negro, macht nur $^1/_{10}$ der Menge des Parakautschuks aus. Er wird von der Artocarpee Castilloa elastica Cerv. (in Ecuador Heve genannt) und

[1]) Tropenpfl. 1905, S. 724 und Gummizeit. 1905, (Pira=Kautschuk, hazo=Baum).
[2]) El Palo amarillo, como productor de caucho. Mexico 1905.
[3]) Tropenpflanzer 1906 S. 527.

C. alba gesammelt, die in Mexico, Honduras, Guatemala, Costarica, Columbia und Ecuador vorkommen.[1])

Die Gewinnung variiert nach der Gegend. In Mexico werden nach dem landwirtschaftlichen Auskunftsbureau 2 oder 3 Einschnitte in den untersten Teil des Baumes gemacht und der Milchsaft in Töpfen aufgefangen oder es wird eine spiralig um den Baum laufende Rinne hergestellt. Ist genug Milch beisammen, so wird sie behufs Koagulation in ein Faß gebracht, eine Lösung von Kochsalz oder Natriumbikarbonat hinzugefügt und wiederholt umgerührt. Die Prozedur wird wiederholt und der Kautschuk dann getrocknet.

In Britisch Honduras wird nach Morris zur Koagulation ein Auszug der Stengel von Calonyction speciosum benutzt. Das Wasser wird durch Kneten entfernt.

In Nicaragua machen nach Cater und Koschny die dortigen Kautschuksammler (Huleros) zunächst unterhalb des ersten Astes einen fast um den ganzen Baum herumlaufenden Ringschnitt, der in einem V förmigen Winkel endet, dann ziehen sie von dort eine 0,60—1,25 m lange Rinne am Baum herab und legen an deren Ende wieder einen Ringschnitt an u. s. f. bis zum Boden. Hier wird der Saft durch einen in ein Loch gesteckten Palmblattstreifen in einem dünn mit Kautschuk überzogenen Sack geleitet. Die Koagulation erfolgt auch hier durch einen Aufguß einer Convolvulacee (Achele).

In Panama wurde der Baum erst angezapft und dann gefällt und weiter angezapft.

In Ecuador benutzt man nach Leon für die Einschnitte ein vogelklauenartiges Instrument. Man koaguliert mit Rauch oder an der Sonne.

Neuerdings wird Castilloa in ihrer Heimat (Nicaragua, Mexico) auch kultiviert, wie ich aus Mexico erfahre, daselbst in sehr umfangreicher Weise.

Auch Castilloa ist nach Ceylon gebracht worden und von dort nach den andern indischen Kolonien, dann auch nach Trinidad. Dort hat man neuerdings erfolgreich die Koagulation der frischen Milch durch Zentrifugieren mit einer Milchzentrifuge ersetzt oder mittelst Essigsäure koaguliert (Hart, Biffen).

Der am Stamme selbst erhärtete Milchsaft (Scraps, Buruchas) wird ebenfalls gesammelt.

[1]) Über die Castilloakultur in Zentralamerika und die Anzapfung berichtete Koschny im Tropenpfl. 1905, S. 690 und in den Beiheften 1901.

Castilloa elastica und alba werden jetzt auch auf Neu-Guinea angepflanzt. In Sumatra hat man damit keine guten Erfahrungen gemacht.

In einer besonderen Weise wird die Gewinnung des Kautschuks (Caucho) von Castilloa Ulei Warb. von den peruanischen Caucheiros am Purus und Madeira betrieben.[1]) Sie fällen den Baum und machen an den Ästen und am Stamm zahlreiche Einschnitte. Der herausquellende Milchsaft wird in Kalebassen oder Blechbechern aufgefangen und dann in flachen mit Brettern ausgelegten Erdlöchern zusammengegossen. Die Milch wird durch den Saft einer Ipomoea (Batata rana) und etwas Seife zum Gerinnen gebracht. Das Produkt heißt Planhas de caucho. Bisweilen läßt man auch die Milch abfließen und an der Luft gerinnen und wickelt die Streifen (Sernamby de caucho).

Im Milchsafte von auf Java kultivierter Castilloa elastica fanden Jong und Tromp de Haas[2]) neben Gerbstoff, Zucker und KCl einen die Koagulation durch Kochen, Aceton oder Alkohol hemmenden Eiweißkörper und eine Säure der Formel ($C_{17}H_{30}O_{10}$), deren Kalksalz mit $FeCl_3$ und Alkalien gelb wird. Auch Green[3]) machte bereits auf das Vorkommen von Eiweißkörpern (peptonartigen und Globulinen) aufmerksam. (Im übrigen vgl. unter Chemie des Kautschuks.)

b) Ficuskautschuk.

An der Elfenbein- und Goldküste in Afrika und in Liberia findet sich Ficus Vogelii Miq. (= Abba), der einen Teil des Kautschuks dieser Gegenden liefern soll. Die Koagulation erfolgt durch Säurezusatz. Auch andere Ficusarten in Liberia, Sierra Leone, Kamerun, Deutsch-Ostafrika werden gelegentlich zur Kautschukgewinnung herangezogen.

Die amerikanischen Ficusarten lieferten bisher keinen Kautschuk in den Handel.

Der neukaledonische Kautschuk wird von Ficus prolixa (= uangi, n'duru) und von F. Schlechteri[4]) abgeleitet. Man macht mit einer kurzstieligen Axt, deren Schneide nicht über 3 cm breit ist,

[1]) Ule, Kautschukgewinnung am Amazonenstrom, Tropenpfl. 1905.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 1904 S. 3298, 3301 u. 4398.
[3]) Proc. Roy. Soc. 40 p. 28. Jahresb. d. Chem. 1886 S. 1803.
[4]) Warburg, Tropenpfl. 1903.

5 mm tiefe vertikale Einschnitte. Auf den Fidji-Inseln liefert Ficus obliqua Kautschuk.

Auf Engl.-Neu-Guinea wird Ficus Rigo (= maki) in beträchtlichem Umfange ausgebeutet. Die Eingeborenen hacken den Baum in ziemlich unvernünftiger Weise mit ihren Äxten an, sodaß viel Saft vergeudet wird. Der gewonnene Kautschuk ist gut.

Die wichtigste Kautschukpflanze Südasiens ist aber Ficus elastica Roxb.[1]) (= Karet, Kadjai, Kusnir). Sie liefert den Assam-, Burma- und Singaporekautschuk und den größten Teil des Java-, Sumatra- und Penangkautschuk. Hauptproduktionsgebiete sind Assam und Ober-Burma, dann Cachar, Chittagong (Demagiri).

In Burma wird die Gewinnung ganz rationell betrieben.

In den Straits settlements heißt der Ficuskautschuk India-Rubber (der Willoughbeiakautschuk: Borneo-rubber), in Penang heißt er Gutta rambong (der andere Gutta susu), in Malakka Gutta patani.

Sumatra liefert auch etwas „Getah[2]) achin“ von Ficus elastica, ebenso West-Java. Der Baum wird dort und auf Borneo auch kultiviert.

Borneo liefert den meisten Kautschuk von Südasien, ob sich aber darunter Ficuskautschuk befindet, weiß man nicht gewiß, stark ist Ficus jedenfalls nicht beteiligt. Die Philippinen sollen auch Ficuskautschuk liefern.

Ficus elastica wird in größerem Umfange in Assam, Birmah, Java, Sumatra, Neu-Guinea und jetzt auch auf Borneo und in Togo kultiviert. Ficus Schlechteri auf Neu-Guinea und in Kamerun (Kamerun Kautschuk-Kompagnie).

Die Methode des Anzapfens besteht darin, daß man mit dem Buschmesser einfache gerade oder schiefe Einschnitte macht. Ich sah in Java Bäume, die von oben bis unten mit solchen Einschnitten versehen waren und anscheinend nicht gelitten hatten (Fig. 83). Die Länge der Schnitte variiert zwischen 10 und 45 cm, die Breite von 1—8 cm, der Abstände von 20 bis 50 cm (Warburg). In Pamanukan bedient man sich kleiner Äxte. Man läßt den Kautschuk in den Rinnen erhärten, steigt nach 1 bis 2 Tagen hinauf und kratzt die Rinnen aus. In Assam wurde füher die Milch aufgefangen und zum Koagulieren gebracht. In Tjikandi-Udik (Java) wird die Milch auf Blechplatten aufgefangen und sobald sie fleischfarben geworden, zu faustgroßen

[1]) Die indischen Ficus- und Urostigma-Arten sind abgebildet und beschrieben in meinen Indischen Heil- und Nutzpflanzen, Taf. 115—123.

[2]) Der Name Getah wird in Indien sowohl für Guttapercha wie für Kautschuk benutzt.

64*

Stücken zusammengeknetet. Dann wird, nachdem etwa hineingefallene Rinde entfernt ist, auf Stellagen von Eisengaze im Schatten getrocknet. Nach 4—8 Tagen sind die Bälle trocken.



Figur 83.
In Java bei Ficus übliche Anzapfmethode, besonders an den Wurzeln sind die Zapfstellen deutlich.
Aus Tschirch, Ind. Heil- u. Nutzpflanzen.

In Subang (Java), das sehr guten Ficuskautschuk liefert, erfolgt das Anschneiden mit einer gut geschärften Axt, die eine Vorrichtung gegen das zu tiefe Eindringen besitzt. Der austretende Saft wird auf Bananenblättern aufgefangen, die am Fuße der Stämme ausgebreitet werden. Der größte Teil des Kautschuks koaguliert aber am Stamme selbst und wird mit einem zugespitzten Bambusstück abgekratzt (Wigmann).

Die Anzapfung der Ficus elastica scheint in ganz Südasien in gleicher Weise zu erfolgen. Ich sah die gleiche Methode in Java, die Kurt Buße (1905) von Deli (Sumatra) beschreibt. Es ist das Verfahren der Eingeborenen. Mit einem scharfen, breitschneidigen Hackmesser wurden in Abständen von 30—60 cm Distanz etwa 15 cm lange Hiebe in schräger Richtung in die Rinde geführt. Vertikalschnitte ergaben nichts. Das Anschlagen, mit dem am frühen Morgen begonnen wird, muß sich an einem Tage, am besten sogar in wenigen Stunden, also möglichst rasch über den ganzen Baum, soweit er anzapffähig ist, erstrecken. Dann soll der Baum 6 Monate ruhen.

Etwas von dem zuerst austretenden Milchsaft tropft auf den Boden, der mit Pisangblättern oder Matten rings um den Baum belegt wird. Die Hauptmasse (75%) koaguliert in der Wundspalte.

Nach 2—3 Tagen wird dieser Kautschuk aus den Schnittwunden in Fäden herausgezogen.

Die Getah lahoe (wahrscheinlich von Ficus ceriflua Jungh.), die in matt hellbräunlich-grauen Stücken bisweilen im Handel auftritt, ist mehr ein Wachs (daher „Feigenwachs“) als ein Kautschuk.

3. Apocyneenkautschuk.

a) Mangabeira-(Pernambuco-)Kautschuk.

Dieser Kautschuk wird von der in den trockeneren Gegenden des mittleren Brasiliens, südlich vom Amazonas vorkommenden Apocynee Hancornia speciosa Müll. Arg. (bras. = Mangabeira) gesammelt.[1]) Es werden entweder Spiralschnitte oder schiefe Schnitte in Abständen von einander — etwa 8 im Umfange des Stammes — gemacht und unter die Schnitte mit feuchtem Lehm Schalen angeklebt. Der ausfließende Saft ist blaßrosa. Er wird in größeren Gefäßen vereinigt und durch Alaunlösung koaguliert (Straußsche Methode). Das Koagulum wird mit den Händen gepreßt und an Stöcken 8 Tage lang der Sonne ausgesetzt. Die Kuchen „Bisquits" enthalten meist noch viel Wasser („nasser Kautschuk"). Auch Flaschen werden daraus hergestellt. Biffen empfiehlt zu zentrifugieren.

b) Landolphiakautschuk.

Arten der Apocyneengattung Landolphia liefern die Hauptmenge des afrikanischen Kautschuks. Es sind Lianen. Am weitesten verbreitet ist Landolphia comorensis (und deren Varietät florida) liefert aber nur schlechten Kautschuk, dann L. Petersiana und L. madagascariensis ferner L. owariensis, [2]) von denen viel westafrikanischer Kautschuk gesammelt wird, L. foreti und Klainii; im nördlichen Teile des tropischen Westafrika L. senegalensis und tomentosa (Heudelotii), die den größten Teil des ausgezeichneten senegambischen Kautschuks liefern; in Mozambique und dem südlichen Teile von Deutsch-Ostafrika L. Kirkii und delagoensis, deren Milch sofort nach dem Heraustreten koaguliert und daher zu Spindeln aufgesponnen wird und andere Arten.

Die Gewinnung geschieht meist auf sehr rohe Weise. Die Neger hauen die oberirdischen Organe ab oder machen sehr tiefe Einschnitte in die nur etwa armdicken Bäume. Da und dort werden jedoch auch mit besserem Erfolge schwache Einkerbungen gemacht.

Die Art der Koagulation ist ebenfalls sehr verschieden. Bei einigen Arten (L. Kirkii) koaguliert der Milchsaft sofort nach dem

[1]) Warburg a. a. O., G. Edwall, Die Mangabeira, der Kautschukbaum des Staates S. Paulo, Deutsche Zeit. S. Paulo 1898. Ackermann, Über die Mangaba Chem. Zeit 1901.

[2]) Wildeman und Gentil, Lianes caoutchoutifères de l'Etat indép. de Congo. Bruxelles 1904.

Austritt. Man zieht hier den gewonnenen Kautschuk in Fäden vom Baum ab und wickelt diese Fäden auf Hölzchen (portugiesisches Ostafrika) oder auf aus Kautschuk bestehende Kerne (südliches Deutsch-Ostafrika). In Senegambien und Sierra-Leone wird die Koagulation des Saftes von L. senegalensis und tomentosa durch Kochsalz befördert. In Bissao erzielen die Eingeborenen die Koagulation des relativ dünnflüssigen Milchsaftes von L. Heudelotii (Traunii) durch den sauren Saft der im Munde gekauten Landolphiafrüchte. In Ostafrika scheint Zitronensaft zum gleichen Zweck benutzt zu werden.



Figur 84.
Kochen des Milchsaftes und der Kautschukkuchen in Lusambo (Congo). Phot.

Die dünnflüssigen Milchsäfte werden für gewöhnlich in Calebassen aufgefangen und dann entweder durch Stehenlassen oder Erhitzen koaguliert, oder mittelst Schwefelsäure (Madagaskar) oder einigen Tropfen des Saftes von Costusarten, der sog. Bossangapflanzen (Kongo) oder durch einfachen Wasserzusatz (Kongo) geschieden. Da und dort wird (in portugiesisch Westafrika, Angola) auch Wurzelkautschuk gewonnen.

In Madagaskar werden als Kautschukpflanzen angegeben:[1]) Landolphia sphaerocarpa und Perrieri.

[1]) Jumelle in le Caoutsch. et le Guttap. 1905, Juli.

c) Kickxiakautschuk.

Der sehr geschätzte Silkrubber (Ire) von Lagos wird von Arten der Apocyneengattung Kicksia[1]) gesammelt (aber wohl kaum von K. africana Bluth.). Die Anzapfung erfolgt durch den Grätenschnitt, die Koagulation meist durch Kochen. (Fig. 84). Preuß betrachtet die in Kamerun heimische Kicksia (Funtumia) elastica

Ausgebreitete Rinde eines Kickxiastammes.



Figur 85.

——————— Schnitte des ersten Jahres.
.... „ „ zweiten „
—— · —— · „ „ dritten „
— — ·· — „ „ vierten „

Nach Strunk.

als die beste Art. Sie ist der wichtigste Kautschukbaum Westafrikas. K. elastica ist neuerdings auch in Uganda gefunden worden, in Neu-Guinea, Togo und besonders Kamerun wird sie jetzt im großen Stile kultiviert und liefert gute Erträge. K. latifolia findet sich am Kongo.

Strunk[2]) empfiehlt an Stelle des Grätenschnittes Längsschnitte, von denen einer auf je 10 cm Baumumfang zu rechnen ist (Fig. 85).

[1]) Über die Kicksien existiert eine ganze Literatur (vgl. den Tropenpflanzer der letzten Jahre). Ich erwähne nur Zitzow, Tropenpfl. 1904 S. 228, Möller, D. westafrikan. Kautschukbaum Funtumia elastica in Uganda. Ebenda 1905, Preuß, Ebenda u. a.

[2]) Tropenpfl. 1906 S. 144. Die dort S. 143 ausgesprochene Ansicht, daß die Milchschläuche aus den Siebröhren entstehen, ist natürlich unzutreffend.

Das scheint mir kein guter Vorschlag.

Soskin[1]) teilt denn auch mit, daß man mit der von Northway und Bowman auf Ceylon entdeckten „Spiralzapfmethode", d. h. durch Herstellen eines Spiralschnittes viel bessere Erträge erziele.

Nach neueren Mitteilungen verfahren die Eingeborenen in Kamerun bei der Einsammlung des Kautschuks vielfach in der Weise, daß sie den aus den Einschnitten herabtropfenden Kautschuk auf dem nackten mit Öl eingeschmierten Körper auffangen und dort mit der Hand zu Kugeln rollen[2]) oder ihn auf Bananen- bezw. Maranta-Blättern eintrocknen lassen.

H. Strunk[3]) hat selbstdargestellten Kautschuk der Kicksia elastica untersucht und gefunden, daß er 5.31—7.41% Harz und ca. 85.87% Kautschuk enthält.

d) Tabernaemontana-Kautschuk.

Die auf San Thomé heimische Tabernaemontana stenosiphon (= Pau lirio) soll ebenso wie T. angolensis Kautschuk liefern (Moller).

e) Wurzelkautschuk.

Vom südlichen Kongo und von Angola gelangt der minderwertige Kautschuk der Wurzelstöcke krautiger Carpodinus- (bes. Carpodinus chylorrhiza K. Sch.) und Clitandraarten in den Handel.

Die Wurzelstöcke werden in 20 cm lange Stücke zerschnitten, 5—6 Tage zu kleinen Bündeln vereinigt der Sonne ausgesetzt, sodann 10 Tage in Wasser gelegt, dann mit einer Holzlatte geschlagen, gekocht und nochmals geschlagen. Der Kautschuk wird also durch Fäulnis und Klopfen in Freiheit gesetzt.[4])

f) Mascarenhasia (Mgoa)-Kautschuk.

Aus Deutsch-Ostafrika (Rufidji) kommt guter Kautschuk von Mascarenhasia elastica K. Sch. (= Mgoa, Mnywe madyi).

---

[1]) Tropenpfl. 1906 S. 37.

[2]) So war z. B. der von uns untersuchte, S. 1021 erwähnte Batangakautschuk gewonnen.

[3]) Über d. latex d. Kickxia elastica Ber. d. pharm. Ges. 1906 S. 214.

[4]) Vgl. auch Tropenpflanzer II (1898) S. 35 und V (1901) S. 440.

Wohl auch von einer Mascarenhasia (= Hazondrano) stammt der Kautschuk von Madagaskar. Jumelle gibt für diese Gegend als Kautschuk liefernd folgende Arten an: M. lisianthifolia, longifolia und anceps.

g) Willoughbeia-Kautschuk.

Der Borneo-Kautschuk (Getah Borneo, G. susu), der die Hauptmasse des südasiatischen Kautschuks bildet, wird von zu den Apocyneen gehörenden Lianen gesammelt, besonders wohl Willoughbeiaarten (vielleicht auch etwas von Urceola elastica). Die Gattung Willoughbeia ist Landolphia verwandt und über Hinterindien und den malayischen Archipel verbreitet. Die Kautschukgewinnung geschieht in der Weise, daß die Lianen meist in Abständen von 25—30 cm geringelt oder abgehauen werden und der Milchsaft in Palmblattgefäßen aufgefangen wird. Er wird durch Kochsalz koaguliert (Murton). In Nordborneo werden die Lianen in Stücke geschnitten und das Ende der Stücke über Feuer gehalten um dadurch das Ausfließen zu beschleunigen. Auf der malayischen Halbinsel soll W. firma den besten Kautschuk liefern, dann W. flavescens. Auch auf Sumatra liefert eine Willoughbeia Kautschuk (Getah gitan).

h) Andere Apocyneenkautschuke.[1]

Auf Jamaika liefert die Apocynee Forsteronia floribunda sehr guten Kautschuk.

Urceola esculenta ist in Birmah und U. elastica auf der malayischen Halbinsel Kautschuklieferant. Neuerdings wird auch die indische Apocyneenliane Chonemorpha macrophylla empfohlen.

Leuconotis eugeniifolius liefert den Gegrip-Sundik-Kautschuk der Strait Settlements. Der Kautschuk von Dyera costulata und Melodinus orientalis wird dem Willoughbeiakautschuk beigemischt.

In Cochinchina liefert Parameria glandulifera einen vorzüglichen Kautschuk. In Fidji werden Alstoniaarten ausgebeutet.

---

[1]) Vgl. auch de Wildeman. Note sur quelqu. Apocyn. lactif. de la flore du Congo. Publ. de l'état ind. d. Congo 1903.

4. Kompositenkautschuk.

a) Guayulekautschuk.

Die in den Hochländern Mexikos heimische Komposite Parthenium argentatum liefert einen guten, aber harzreichen Kautschuk (Endlich).[1])

Die Analyse ergab:

Kautschuk	33.8--57.28,
Harz	29.2—19.35.

b) Europäischer Kautschuk.

Vor einiger Zeit hat Kaßner[2]) den Vorschlag gemacht, die Sau- oder Gänsedistel, Sonchus oleraceus behufs Kautschukgewinnung im großen anzubauen. Die Ausbeute an durch Lösungsmittel extrahiertem Kautschuk beträgt nur 0.18 % und selbst wenn noch nebenher das Fett und Wachs und die Farbstoffe (2.8—3.8 %), die Pflanzenwolle, d. h. die Fasern, als Material zur Papierbereitung (5 %) und der Rest (92—93 %) als Futtermehl verwendet wird, dürfte sich die Verarbeitung doch kaum lohnend gestalten. Sie ist auch meines Wissens nirgends versucht worden.

Auch Lactucaarten schlägt Kaßner vor zur Kautschukgewinnung heranzuziehen.

5. Loranthaceenkautschuk.

Auf diesen von Giordana in Venezuela entdeckten sogen. Mistel- oder Tinakautschuk ist neuerdings von O. Warburg[3]) hingewiesen worden. Er wird aus den Früchten von tropischen Loranthaceen gewonnen und findet sich bei diesen nicht in Milchröhren, sondern als kompakte Schicht, die Samen ringsum mantelartig umhüllend. Besonders kommt die großfrüchtige Kautschukmistel, Strutanthus syringifolius Mart. in Frage, dann die mittelfrüchtige Phthirusa theobromae (Willd.) Eichl. und endlich einige kleinfrüchtige (Phthirusa pyrifolia (H.B.K.) Eichl.) und einige Phoradendronarten.

[1]) Endlich, Tropenpfl. 1905, dann Wien. Gummizeit. 1903, Tropenpfl. 1903 u. 1904, Marckwald u. Frank, Gummizeit. 1904.

[2]) G. Kaßner, Ist in Deutschland eine Produktion von Kautschuk möglich gestützt auf den Anbau einheimischer Kulturpflanzen. Breslau, Kern 1885. Vgl. ferner Fritsch, Unters. über d. Vorkommen von Kautsch. bei den Hippocrateaceen, Diss. München 1901.

[3]) Die Kautschukmisteln, Tropenpflanzer 1905, S. 633.

Nach den Untersuchungen von Kusop und Roversi liefert die großfrüchtige Kautschukmistel etwa 14—18 % (der Früchte) Kautschuk.

6. Musaceenkautschuk.

Vor einiger Zeit hat sich Zürcher ein Verfahren patentieren lassen aus Pisang-(Bananen)früchten (von Musa paradisiaca und sapientum) Kautschuk zu gewinnen. Die Früchte werden an den Enden angeschnitten und, nachdem die Hauptmenge des Saftes freiwillig ausgeflossen ist, der Rest desselben durch Centrifugieren oder Auslaugen mittelst eines Lösungsmittels, wie Terpentinöl, gewonnen. Beim Centrifugieren scheidet sich der Kautschuk ohne weiteres in Form eines weißen Rahms ab.[1])

Das Verfahren hat keine praktische Bedeutung erlangt.

Chemie des Kautschuks.

Die ersten chemischen Untersuchungen[2]) des Kautschuks rühren wohl von Payen her, der neben einem elastischen Körper Eiweißsubstanzen, Fett, Farbstoff und ätherisches Öl darin fand.

Den Hauptbestandteil des Kautschuks bildet der eigentliche Kautschuk oder die Gutta, hier Kautschugutta genannt, die offenbar ein Kohlenwasserstoff ist. Die Analysen ergaben:

	Faraday	Ure	C. G. Williams		Adriani	W. A. Miller		Weber[3])	Berechnet für $C_{10}H_{16}$
C =	87.20	90.00	86.10	87.20	78.25	85.82	85.53	87.91	88.24
H =	12.80	9.12	12.30	12.80	10.34	11.11	12.06	11.86	11.76

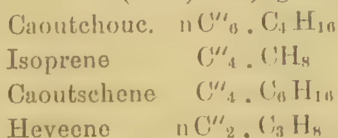
Demnach kann man nach Faraday, Williams und Weber formulieren: $C_{10}H_{16}$.[4]) Payer und Faraday formulierten C_4H_7, Soubeiran C_6H_{10}.

[1]) Ich zitiere nach Wiesner Rohstoffe (Mikosch) S. 383. D. R. P. 101325 (1896). Chem. Rev. VI, S. 53.

[2]) Übersichten über die chem. Unters. des Kautschuks fanden sich in Marckwald u. Frank, Herkommen und Chemie d. Kautsch. Dresden 1904, Ditmar, der pyrogene Zerfall des Kautschuks Dresden 1904 (beides aus d. Gummizeitung), Ditmar, der Kautschuk, eine chemische Polyprenmonographie, Wien 1905 (aus d. Gummi- u. Asbest-Zeitung), Wiesner, Rohstoffe, Czapek, Biochemie und Oscar Müller, Beitr. z. Chemie d. Guttapercha u. des Kautschuks, Dissertation Bern 1905.

[3]) C. O. Weber, the chemistry of India Rubber, London, Charles Griffin 1902, sowie zahlreiche Arbeiten in d. Ber. d. chem. Ges. der Gummizeitung u. and. (Über d. Natur d. Kautsch., Ber. chem. Ges. 33, 35 u. 36. Ferner: Zur Analyse d. K., ebenda 36.)

[4]) J. H. Gladstone and W. Hibbert (optical and chemical properties of Caoutchouc. Journ. chem. soc. 53. (1888) 679) gaben folgende optische Konstitutionsformeln:



Caoutchouc. $nC''_6 . C_4H_{16}$
Isoprene $C''_4 . CH_8$
Caoutschene $C''_4 . C_6H_{16}$
Heveene $nC''_2 . C_3H_8$

C'' is used for carbon having the refraction equivalent 6.1 and Dispersion equivalent 0.66.

Schon Faraday erkannte also bereits, daß der Hauptbestandteil des Kautschuks ein Kohlenwasserstoff ist.

Der letztere läßt sich durch Chloroform oder Petroläther in Lösung bringen, der davon unlösliche Teil ist sauerstoffhaltig (s. unten).

Natürlich ist der eigentliche Kautschuk die Gutta oder Kautschugutta, d. h. der Kohlenwasserstoff, das „Polypren“ (Weber), vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen[1]) (Faraday, Payen, Adriani, Ditmar,[2]) Harries), man hat Chlor-, Jod-, Bromderivate (Gladstone und Hibbert)[3]) und Oxyphenylpolyprene dargestellt, man hat sein Verhalten zu Oxydationsmitteln, besonders Ozon studiert, Säuren (HCl, HNO_3, NO_2, SO_2) oder Alkalien darauf einwirken lassen und endlich auch den pyrogenen Zerfall[4]) studiert.

Das bei der trockenen Destillation erhaltene Kautschukin erwies sich als ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit offener Kette und aromatischen Terpenen.

Man fand darin:

Trimethyläthylen (Ipatiew und Wittorf)
Faradayin (Himly)
Isopren (Williams)
Myrcen (Harries)
Terpene (Harries)
Dipenten (Himly)
Heveen (Bouchardat)
Polyterpene (Wallach).

Auch der sogen. Kautschuk-Synthese Bouchardats[5]) aus Isopren mag an dieser Stelle gedacht werden (vgl. S. 5).

Über die Löslichkeit des Kautschuks sind neuerdings einige Untersuchungen publiziert worden,[6]) so von Fendler,[7]) Ditmar,[8]) Axelrod.[9]) Fendler verfährt in der Weise, daß er in Chloroform löst und die Lösung mit Alkohol fällt.

Versuche, die ich mit Herrn Zieser in Angriff genommen habe, haben gezeigt, daß keineswegs alle Kautschuksorten bei Behandeln mit Benzin, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff usw. einen „Schwellkörper“ zurücklassen. Gerade die schlechteren Sorten lösten

---

[1]) Übersichten bei Ditmar, Der Kautschuk, Wien 1905 und in Oscar Müller, Beitr. z. Chem. d. Guttapercha und der Kautschuk, Dissertation Bern 1905.

[2]) Monatshefte f. Chem. 25 S. 464.

[3]) Journ. chem. soc. 53 (1888) p. 679.

[4]) Vgl. Ditmar, Der pyrogene Zerfall d. Kautschuks, Dresden 1904. Dort die Literatur.

[5]) Compt. rend. 1879. S. 1117.

[6]) Ältere Angaben von Heeren und T. F. Hanausek.

[7]) Ber. pharm. Ges. 1904.

[8]) Gummizeitung 1905.

[9]) Ebenda 1905 S. 1053.

sich nahezu vollkommen. Die mit obigen Lösungsmitteln erzielten Lösungen sind wirkliche Lösungen. Es liegt m. E. kein Grund vor, sie als Emulsionen, Pseudolösungen oder dergleichen und den Kautschuk in ihnen als nur gequollen zu betrachten, wie dies Ditmar tut.[2])

Aus den Versuchen Ziesers greife ich folgende heraus:

Kautschuk-Sorte	Para v. Hevea brasiliensis	Gereinigter d. h. mastizierter (Para-)Kautschuk	Afrikanische Mittelsorte; Batanga
Petroläther über 60° siedend	gelöst: 54 % Rückst.:[3]) 45 % Wasser: 1 %	gelöst: 76 % Rückst.:[3]) 22 % Wasser: 2 %	gelöst: 94 % Rückst.: 3 %[4]) Wasser: 3 %
Petroläther unter 60° siedend	gelöst: 45 % Rückst.: 52 % Wasser: 3 %	gelöst: 73.8 % Rückst.: 20.8 % Wasser: —	gelöst: 94 % Rückst.: 3 % Wasser: 3 %
Petroläther über 60° siedend. (Der Kautschuk wurde vorher mit Alkohol behandelt)	gelöst: 62 % Rückst.: 31.3 % Wasser: 6.7 %?	gelöst: 75 % Rückst.: 24.5 % Wasser: 0.5 %	gelöst: 94 % Rückst.: 2 % Wasser: 4 %
Petroläther unter 60° siedend. (Der Kautschuk wurde vorher mit Alkohol behandelt)	gelöst: 51 % Rückst.: 46 % Wasser: 3 %	gelöst: 64 % Rückst.: 35 % Wasser: 1 %	gelöst: 85.5 % Rückst.: 9.5 % Wasser: 5 %
Benzin (zwischen 35 und 110° siedend)	gelöst: 59 % Rückst.: 39 % Wasser: 2 %	gelöst: 71.5 % Rückst.: 25 % Wasser: 3.5 %	gelöst: 92 % Rückst.: 3 % Wasser: 5 %
Chloroform	gelöst: 63 % Rückst.: 33 % Wasser: 4 %	gelöst: 96.5 % Rückst.: 0.5 % Wasser: 3 %	gelöst: 94 % Rückst.: 3 % Wasser: 3 %

Als bemerkenswertestes Resultat der von Zieser und mir ausgeführten Versuche über die Löslichkeit der verschiedenen Kautschuk-

[2]) Ebenda 1905 S. 578. Doch schreibt mir Ditmar: „Ich glaube unbedingt annehmen zu müssen, daß wir es auch bei der größten Verdünnung stets nur mit Kautschukquellungen zu tun haben. Das Ultra-Mikroskop von Zsigmondy gibt über diesen Punkt genauen Aufschluß."

[3]) Dieser Rückstand war vorwiegend der „Schwellkörper".

[4]) Die Rückstände bestanden hier aus Sand, ein Schwellkörper war nicht vorhanden.

sorten (es wurden ca. 50 geprüft)[1]) in verschiedenen Lösungsmitteln darf betrachtet werden:

1. Nur schlechte Sorten enthalten viel „Harz“ (bis über 35%), die guten, besonders Para, nur wenige Prozente.

2. Die schlechteren Kautschuke lösen sich meist gut in Petroläther und Chloroform.

3. Nur bei Euphorbiaceenkautschuken (besonders bei Para und Ceara) bleibt ein eigentlicher „Schwellkörper“ zurück, wenn man sie mit Petroläther (oder Chloroform) behandelt. Dieser Schwellkörper ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Er bedingt, da er z. B. 30—50% des Para-Kautschuks ausmacht, wahrscheinlich den hohen Wert gerade dieser Sorte, die auch für den Anbau stets in erster Linie in Frage kommen sollte, denn der Kohlenwasserstoff aller Guttapercha- und Kautschuksorten (die Getahgutta und die Kautschugutta nach meiner Terminologie) ist ein außerordentlich empfindlicher Körper, der sich schon an der Luft leicht oxydiert und dadurch alkohollöslich wird. Er wird in den Euphorbiaceenkautschuken durch den Schwellkörper „eingehüllt“, also geschützt.

Die besten Kautschuke haben also wenig Harz und viel Schwellkörper, geben also an organische Lösungsmittel nur die Hälfte bis $^2/_3$ ab. Diese also auch hier hervortretende Beziehung zwischen chemischen Eigenschaften und Pflanzenfamilie haben mich veranlaßt, die Kautschuke nach den Familien zu gruppieren (s. oben).

Der oben erwähnte „Schwellkörper“ ist schon lange bekannt. Schon Payen erwähnt den unlöslichen Anteil, den er aber für identisch mit dem löslichen hält. Weber[2]) hält ihn für einen sehr sauerstoffreichen Körper.

Fendler[3]) fand Prozente Sauerstoff in:

Ceylon-Para-Kautschuk,	petrolätherlöslicher Teil	2.66%
„ „ „	petrolätherunlöslicher Teil	17.0 „
Togo-Manihot-Kautschuk,	petrolätherlöslicher Teil	5.48 „
„ „ „	petrolätherunlöslicher Teil	26.09 „
Ostafrika-Manihot-Kautschuk,	petrolätherunlöslicher Teil	25.8 „

Fendler glaubt aber, daß es sich nicht immer um ein Oxydations-, sondern oft auch wohl um ein Polymerisations-Produkt handele. Ich glaube, es handelt sich stets um beides.

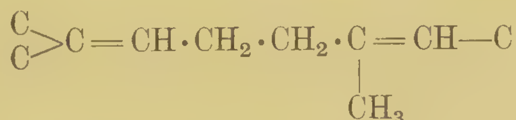
[1]) Vgl. die Dissertation Ziesers.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 33, S. 779.

[3]) Gummizeitung 19 u. Realenzykl. d. ges. Pharm. VII, S. 386.

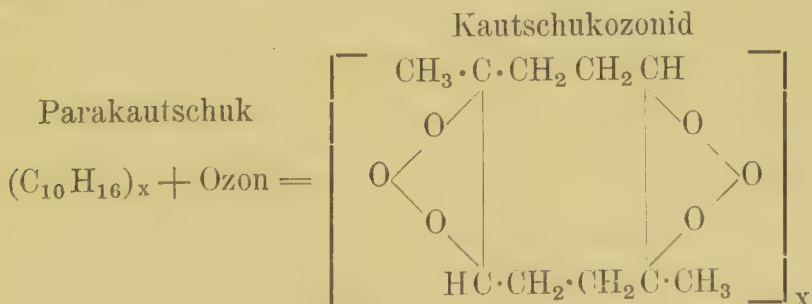
Die Ansicht von Gladstone und Hibbert, daß der Schwellkörper erst bei der Koagulation durch die Einwirkung der Hitze oder, wie andere meinen, durch die schweflige Säure des Rauches entsteht, teile ich nicht; denn ich finde, daß auch der Inhalt der Milchröhren bei Behandlung mit Chloroform einen ziemlich großen Rückstand hinterläßt. Übrigens findet sich der Schwellkörper auch in durch Koagulation kalt abgeschiedenem Parakautschuk, z. B. in dem Ceylons.

Harries hat den Abbau des Kautschukmoleküls, d. h. der Kautschu-Gutta — den Schwellkörper, die „Harze" und die andern Bestandteile des Parakautschuks hat Harries nicht berücksichtigt — durch Oxydation mittelst Ozon versucht.[1]) Er erhielt beim Behandeln einer Chloroformlösung des Parakautschuks mit Ozon ein Ozonid der Formel $(C_{10}H_{16}O_6)_2$ oder $(C_{10}H_{16}O_6)_3$, das bei kurzem Kochen mit Wasser Substanzen lieferte, die die typischen Reaktionen der Keto- und Di-Aldehyde (Lävulinaldehyd und Succinaldehyd) gaben. Bei längerem Kochen entsteht Lävulinsäure. Aus ihrer Bildung schließt Harries auf die Lage der beiden doppelten Bindungen im Molekül $C_{10}H_{16}$.



C. O. Weber[2]) erhielt bei der Behandlung von Kautschuk mit Untersalpetersäuregas einen gelben Körper der Formel $C_{10}H_{16}(NO_2)_2$, Harries[3]) dagegen das Nitrosit: $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_3$.

Harries ließ Ozon auf Parakautschuk einwirken und zerlegte das gebildete Ozonid mit Wasser. Er erhielt hierbei zunächst Lävulinaldehyd-peroxyd, dann Lävulinaldehyd:

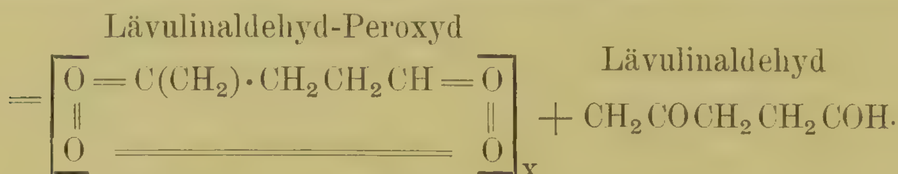


---

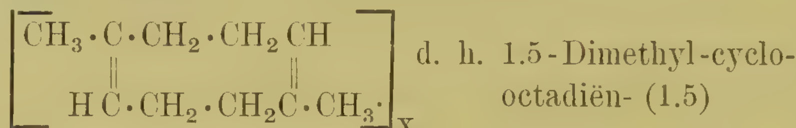
[1]) Harries, Über den Abbau des Parakautschuks vermittelst Ozon, Ber. d. chem. Ges. 1904, S. 2708.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 1947 und 36 (1903) 3108.

[3]) Ebenda 34 (1901) 2991, 35 (1902) 3265, 4229, 36 (1903) 1937, 38 (1905) 88.



Er gibt daher dem Parakautschuk, oder richtiger gesagt der Kautschugutta desselben, die Strukturformel:



Harries bemerkt: „Die vorliegende Untersuchung gestattet auch einen interessanten Einblick in die pflanzenphysiologische Entstehung des Parakautschuks. Es läßt sich daraus ersehen, daß dieser Kohlenwasserstoff ein Vielfaches des Pentadiënyl-Recten $C_5 H_8$ ist, ähnlich wie Zellulose und Stärke Multi-Anhydride des Traubenzuckers sind. Die Spaltung erfolgt allerdings in letzterem Falle nur durch einfache Hydrolyse. Mir scheint nun, daß die Annahme, nach welcher die Zuckerarten in der Pflanze die Quelle für alle anderen chemischen Produkte bilden, durch meine Untersuchung eine neue Stütze erhalten hat, indem sich auch der Kautschuk hiernach als ein Umwandlungsprodukt der Zuckerarten darstellt. Der Zucker, vielleicht vorwiegend die Pentosen, werden reduziert zu dem Rest $C_5 H_8$ und dieser kondensiert sich in statu nascendi zum Komplex $(C_{10} H_{16})_x$. Der chemische Zusammenhang des dem Rest $C_5 H_8$ entsprechenden Lävulinaldehyds mit den Zuckerarten ist ja bekannt. Emil Fischer und Laycock haben gezeigt, daß Zucker bei der trockenen Destillation in ein Gemisch von methylierten Furanen übergeht. Diese Furane lassen sich nach Paal aufspalten zu Diketonen. Ich (Harries) habe selbst das α-Methylfuran aus dem Buchenholzteer isoliert, in den es, nach der Fischerschen Arbeit, wohl durch pyrogenen Zerfall von Zellulose-Arten hineingelangt. Das α-Methylfuran läßt sich sehr leicht aufspalten zum Lävulinaldehyd. So wurde letzterer seinerzeit entdeckt. Der leichte Übergang der Zuckerarten in die Lävulinsäure ist ja allbekannt.

Ich (Harries) möchte aber noch weiter gehen und die Vermutung aussprechen, daß sämtliche Terpenkörper in der geschilderten Weise pflanzenphysiologisch mit den Zuckerarten zusammenhängen und ihre Entstehung aus denselben als Reduktionsprodukte dem Pentadiënyl verdanken, wobei die Kautschukkohlenwasserstoffe vielleicht Zwischenglieder und die Terpenkörper Sprengungsstücke des ersteren sind."

Der Kohlenwasserstoff, die Kautschugutta, wird nun in dem Kautschuk von sauerstoffhaltigen Körpern begleitet, die, da sie wenigstens in siedendem Alkohol (und auch in Aceton) sich lösen, meist als Kautschukharze bezeichnet werden. Die Menge dieser Kautschukharze ist sehr verschieden je nach den Sorten. Die besten Kautschuksorten enthalten nur sehr wenig davon, wie folgende Tabelle zeigt.

	„Harz" in Prozenten		
	Ferry	Weber	Henriques
Para	1.2	1.3	1.3
Ceara	1.3	2.1	2.1
Columbia	2.5	3.8	5.0
Mozambique	3.0	3.2	3.8
Rio Janeiro	5.8	5.2	2.5
Madagascar	6.1	8.2	7.1
Sierra Leone	7.4	9.7	5.8
Borneo	7.9	11.7	10.0
Assam	9.3	11.3	11.3
Mangabeira	10.5	13.1	5.8
Afrika Ball I	18.5	22.8	—
„ „ II	22.8	26.1	—
Afrikanflocke	41.2	63.9	—

Eine andere Tabelle gibt Axelrod:

	Harzgehalt	Waschverlust
Para fine hard cure	3.4	15 %
Bolivian Para	3.1	18 „
Peruvian balls	3.6	19 „
Sierra leone	5.1	32 „
Ober-Kongo Streifen	5.2	11 „
Peruvian balls Ia Ia	5.86	24 „
Manoh twists	6.5	17 „
Kongo balls	6.8	11 „
Ceylon Para sheets	8.6	8 „
Borneo I	10.8	18 „
Manoh twists	10.6	42.5 „
Kamerun Bälle	12.6	46 „
Ober-Kongo	22.2	8 „
Blue cakes	26.9	20.5 „
Kamerun closters	27.5	38 „

Da, wie aus diesen Tabellen hervorgeht, zu erwarten war, daß die Untersuchung der harzreichen afrikanischen Kautschuksorten sich als am geeignetesten für das Studium der „Kautschukharze" erweisen würde, habe ich zunächst eine afrikanische Sorte, den Mikindanikautschuk zur Untersuchung herangezogen.

Die Albane des Mikindani-Kautschuks aus Deutsch-Ostafrika.

Gelegentlich der Untersuchungen über die Albane der Guttapercha (s. oben) haben Müller und ich auch dem sogen. „Harzanteile" des Kautschuks, d. h. den in Alkohol löslichen Körpern, unsere Aufmerksamkeit gewidmet.[1])

Obwohl dieser Harzanteil sich in mancher Beziehung anders verhält als der Harzanteil der Guttapercha, mag die bei letzterem benutzte Terminologie doch beibehalten werden, d. h. es sollen auch hier die in heißem Alkohol löslichen, beim Erkalten sich ausscheidenden Anteile mit dem Gruppennamen Alban bezeichnet werden. Auch hier mag die Herkunft durch ein Präfix angedeutet und der höchst schmelzende Körper durch α, der niedriger schmelzende durch β unterschieden werden.

Die Kautschukharze sind im allgemeinen noch wenig untersucht. W. A. Miller[2]) beobachtete, daß Kautschuk bei längerem Liegen an der Luft Umwandlungen unterworfen ist. Nach neun Monaten, während welcher Zeit der Kautschuk stets dem Licht und der Luft ausgesetzt war, konnte Miller diesem 11.8 % alkohollösliche Anteile entziehen.

J. Spiller[3]) machte die gleiche Beobachtung an wasserdichtem Packmaterial, das aus Kautschuk und Baumwolle verfertigt war. Nach sechsjährigem Liegen gab dieses Produkt an Benzol nichts mehr von dem ursprünglichen Kautschuk ab. Nach dem Verdunsten der Extraktionsflüssigkeit hinterblieb ein stark sauerstoffhaltiger Körper, der unter 100° schmolz. Er fand im Kautschukharze: C = 78.25 H = 10.35.

Ch. A. Burghardt[4]) stellte gleichfalls fest, daß sich Kautschuk durch längeres Liegen verändert und sich mit der Zeit in ein sprödes Harz verwandelt, das gegen 27 % Sauerstoff enthält. Neben diesem Produkt beobachtete er noch die Bildung eines zweiten Harzes, das in Alkalien unlöslich war und dessen Sauerstoffgehalt stets variierte.

Die drei genannten Forscher haben die alkohollöslichen, resp. acetonlöslichen Anteile analysiert, und finden sich die Resultate in der Tabelle (S. 1032) aufgeführt.

[1]) Tschirch und O. Müller, Über die Albane des Mikindani-Kautschuks aus Deutsch-Ostafrika. Arch. d. Pharm. 1905, S. 141.

[2]) Jahrb. d. Chem. 1865. 576; J. f. pr. Chem. 97, 380; Chem. Soc. J. (2) 3, 273.

[3]) Jahrb. d. Chem. 1865. 575.

[4]) Arch. d. Pharm. 1885. 75.

Aimé Girard[1]) isolierte aus dem Kautschuk von Gabun den Dambonit = $C_8H_{16}O_6$ (Dimethyläther des Inosits)[2]), aus Borneokautschuk den Bornesit = $C_7H_{14}O_6$ (Monomethyläther der Inosits), aus Madagaskarkautschuk den Matezit = $C_{10}H_{20}O_9$. Alles wasserlösliche Substanzen (s. oben S. 955).

C. O. Weber[3]) und P. Alexander[4]) haben die Harzanteile des Pontianackautschuk einer Analyse unterzogen. Weber vermochte ein schwerlösliches Harz (a) der Zusammensetzung $C_9H_{12}O$ und ein leichtlösliches Harz (b) $C_4H_{10}O$ zu erhalten. Alexander jedoch konnte nur einen Körper aus den harzartigen Anteilen des Pontianac in solcher Reinheit isolieren, daß ihm eine Analyse angebracht erschien.

Der frische Saft von Kautschukbäumen wurde von C. O. Weber[5]) und Harries[6]) untersucht. Harries ritzte Ficus magnolioides Borci und F. elastica und ätherte an Ort und Stelle das Produkt aus.

Neben Kohlenwasserstoff, dessen Analysen sehr schlecht auf $C_{10}H_{16}$ stimmten, fand er sauerstoffhaltige Körper. Die Substanz aus F. magnolioïdes schmolz bei 115°.

$$\left.\begin{array}{l} C = 78.12 \\ H = 10.82 \end{array}\right\} \text{Molekulargewicht} = 446.2$$

die Substanz aus F. elastica schmolz bei 195°

$$\left.\begin{array}{l} C = 78.95 \\ H = 10.82 \end{array}\right\} \text{Molekulargewicht} = 337.5$$

berechnet für $C_{10}H_{16}O$: C = 78.94 H = 10.53.

Die erhaltenen Analysenresultate finden sich, ebenso wie diejenigen Webers und Alexanders, gleichfalls in der Tabelle (S. 1032) angegeben.

Für die Untersuchungen standen uns nachstehende Kautschuksorten zur Verfügung, die wir von der Firma Weber & Schär in Hamburg erhalten hatten.

1. Prima Kamerun-Clusters aus Duala, Deutsch-Kamerun.
2. Hochfeine hardcure fine Para aus Brasilien.
3. Hochfeine Mattogrosso-Santos-Sheets aus Mattogrosso, Brasilien.
4. Prima sogen. Mozambique-Balls aus Mikindani, Deutsch-Ostafrika.

---

1) Jahresb. d. Chem. 1868, S. 771, 1871, S. 800, 1873, S. 833.
2) Maquenne C. rend. 104, 1853.
3) Gummi-Ztg. (1903) 17, 397.
4) Gummi-Ztg. (1904) 17, 867.
5) Ber. d. chem. Ges. 36 (1903), 3108.
6) Ebenda 1904, S. 3842.

Die Menge des Harzanteiles in den obigen Kautschukproben war sehr verschieden und in den ersten Handelssorten so gering, daß wir von einer weiteren Untersuchung Abstand nehmen mußten. Die Ausbeute an Harz aus Mozambique-Balls gestattete, wenn auch nur in beschränktem Maße, einige Reaktionen anzustellen.

Das „Harz“ des Mikindani-Kautschuks wurde in folgender Weise dargestellt: 1000 g Mozambique-Balls (Mikindani) wurden möglichst fein zerschnitten und mit siedendem Wasser ausgekocht. Nach dem Trocknen wurde dieser Kautschuk mit Aceton am Rückflußkühler extrahiert. Die Extraktionen wurden unter steter Erneuerung des Acetons bis zur völligen Erschöpfung des Materials durchgeführt, d. h. bis an acetonlöslichen Bestandteilen nichts mehr aufgenommen wurde. Die Acetonauszüge waren anfangs stark gelb gefärbt, später farblos. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösungen trat schon nach kurzer Zeit eine leichte Trübung ein. Nach 24 Stunden hatte sich die Flüssigkeit unter Absetzen eines fein kristallinischen Körpers geklärt. Die Abscheidungen der getrennt gehaltenen Auszüge wurden gesammelt und getrocknet. Die Mutterlaugen wurden eingeengt und wiederum zur Kristallisation gebracht. Nach einigen Tagen hatten sich dann noch geringe Mengen des weißen Körpers abgeschieden.

Nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine zähe gelbe Masse, die noch Reste des feinkristallinischen Körpers enthielt. Durch Behandlung dieses Gemisches mit kaltem Alkohol, worin sich der schmierige Anteil mit gelber Farbe in ganz kurzer Zeit löste, ließen sich die Spuren des kristallinischen Körpers, der in kaltem Alkohol unlöslich ist, leicht trennen.

Die Ausbeute des kristallinischen Harzproduktes (Danialban) betrug ca. 3.5 g.

Die gelbgefärbten alkoholischen Lösungen suchten wir durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser zu fällen. Der entstandene Niederschlag war jedoch so fein suspendiert, daß eine Filtration erst nach längerem Stehen möglich wurde. Das gefällte Produkt erschien hellgelb, fast weiß, färbte sich aber beim Filtrieren auf dem Filter bereits gelbbraun. Nach dem Trocknen bildete es eine zähe, gelbbraune Masse. Trotz wiederholten Auflösens und Fällens resultierte nach dem Trocknen stets das gleiche Produkt.

Das Danialban zeigte unscharfen Schmelzpunkt 168—172° C. Auch nach mehrmaligem Umkristallisieren konnte kein scharfer Schmelzpunkt erzielt werden.

Bei genauer mikroskopischer Prüfung dieses Harzproduktes zeigte sich, daß wir es nicht mit einem einheitlichen Körper zu tun hatten. Neben Kristallblättchen ließ sich ein sphaeritartiger Körper erkennen. Wir versuchten durch fraktionierte Kristallisation die beiden Komponenten zu trennen, indem wir das Gemisch bei 60 ° C. mit 96 % Alkohol digerierten.

Bei genauer Einhaltung der Temperatur löste sich nach und nach der sphaeritartige Anteil, während die schwerer löslichen Kristallblättchen zurückblieben. Die einzelnen Fraktionen wurden getrennt gehalten und jede Kristallisation einer genauen mikroskopischen Prüfung unterzogen. Die ersten Abscheidungen bestanden nur aus Sphäriten, während die späteren auch Kristallblättchen erkennen ließen. Die letzten Kristallisationen wurden dann nach obiger Weise von neuem behandelt. Bei Durchführung obiger Methode gelang es uns die beiden Körper zu trennen. Die getrennten Produkte wurden dann noch mehrmals aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Die erhaltene Menge des sphaeritartigen Körpers, den wir α-Danialban genannt haben, betrug ca. 0.9 g.

Die Ausbeute an Kristallblättchen, d. h. an β-Danialban betrug etwa 1 g.

α-Danialban zeigte selbst nach wiederholten Kristallisationen aus Alkohol, sowie aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol, stets das gleiche mikroskopische Bild. Auch der Schmelzpunkt, der scharf bei 178 ° C. lag, blieb konstant.

In heißem Alkohol, sowie in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton ist dieser Körper leicht löslich, unlöslich in kaltem Alkohol und kaltem Aceton.

Die Analyse des bei 110 ° C. getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel	$C_8H_{12}O$
C =	71.92	72.33	72.13	72.00 %
H =	11.55	12.07	11.81	12.00 %

α-Danialban erwies sich als nicht sehr beständig und ist bei längerem Aufbewahren Veränderungen unterworfen. Nach einigen Wochen ließ sich kein Schmelzpunkt mehr feststellen, der Körper zersetzte sich vielmehr bei 230 ° C. unter Braunfärbung.

β-Danialban bildete kleine glänzende Blättchen, die scharf bei 149 ° C. schmolzen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt gleich.

In kaltem Alkohol, wie in kaltem Aceton ist diese Substanz unlöslich, in heißem Alkohol ist sie schwer löslich, leicht löslich dagegen in Äther und Chloroform.

Die Analyse des bei 110° C. getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

	Gefunden 1.	2.	im Mittel	Berechnet für $C_{30}H_{48}O$
C	= 84.82	84.71	84.77	84.91 %
H	= 11.66	11.49	11.57	12.32 %

Erhitzen mit alkoholischem Kali lieferte weder bei α-Danialban noch bei β-Danialban Zimtsäure (Unterschied gegenüber den Albanen der Guttapercha).

Phytosterinreaktionen.

0.002—0.003 g Substanz werden in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und unter guter Kühlung 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugesetzt und die Farbenübergänge nach einander beobachtet.

Substanz	Farbenübergänge nacheinander Endreaktion nach 24 Stunden
Phytosterin	vorübergehend rosenrot—blau—blaugrün
α-Danialban	vorübergehend rosa — violett — blau — blaugrün
β-Danialban	„ rosa — violett — blau — blaugrün

0.002—0.003 g Substanz werden in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure durchschüttelt. Einige Tropfen der Chloroformlösung werden auf einer Porzellanschale verdunsten gelassen.

Substanz	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin	kirschrot, später violett	gelb	grüne Fl. der Schwefels.	blauviolett
α-Danialban . . .	hellgelb, wird dann rötlichgelb — eosinartig — violettrot, nach 12 Stunden rein blauviolett	gelbbraun, später dunkler	grüne Fl. der Schwefels.	blauviolett
β-Danialban . . .	farblos	orangegelb—orangebraun	„	„

Substanz	Einige Milligramme auf dem Uhrglase mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt	Dasselbe mit rauchender Salpetersäure
Phytosterin	sofort orangegelb	farblos
β-Danialban	rötlichgelb, allmählich gelöst	gelbbraun, allmählich gelöst
α-Danialban	rotbraun, dann rötlichviolett; allmählich gelöst	rötlichgelb, allmählich gelöst

Einige Milligramme Substanz werden in Chloroform gelöst und vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Die auftretenden Zonenbildungen werden innerhalb einer Viertelstunde, nach 24 Stunden, wenn noch etwas Chloroform hinzugesetzt ist, und nach 2 Tagen beobachtet.

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
Phytosterin	Nach kurzer Zeit schwach gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht. Mittelschicht bald rosa.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: lebhaft violett. Oben: farblos oder gelblich. Fluoreszenz in der Schwefelsäure.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: rötlich braun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.
α-Danialban . . .	Schwach gelbrote Zone nach kurzer Zeit, die sich in die Schwefelsäure zieht und ihr grüne Fluoreszenz verleiht. Mittelschicht bald rötlich violett.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: rötlich violett. Oben: gelblich. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: rötlichbraun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.
β-Danialban . . .	Nach kurzer Zeit gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht. Mittelschicht bald rosa.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: rötlich violett. Oben: schwach gelb. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: schwach rötlich-braun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.

Die Danialbane ähneln also in ihren Reaktionen sehr dem Phytosterin.

Übersicht der bisher analysierten „Kautschukharze" resp. der daraus isolierten Körper.

	Schmp.	C	H	O	Formel
W. A. Miller:	—	67.23	9.54	23.23	—
I. Spiller:	—	64.00	8.46	27.54	—
Ch. A. Burghardt:	—	—	—	27.00	—
C. O. Weber:					
(Pontianac) a)	161°	78.18	9.19	12.63	$C_9H_{12}O$
b)	—	71.92	8.63	19.45	$C_4H_{10}O$
P. Alexander:					
(Potianac)	161°	84.25	11.41	4.34	$(C_{10}H_{16})_5O_2$
C. Harries:					
(Latex von Ficus magnoloid. Borci) . . .	115°	78.94	10.53	10.53	$(C_{10}H_{16}O)_3$
(Latex von Ficus elastica)	195°	78.95	10.82	10.23	$(C_{10}H_{16}O)_2$
Tschirch und Müller:					
α-Danialban	178°	72.13	11.81	16.06	$C_6H_{12}O$
β-Danialban	149°	84.77	11.57	3.66	$C_{30}H_{48}O$

c) Euphorbiumgruppe.

Zu dieser Gruppe rechne ich jene Harze, die Euphorbon enthalten.

1. Euphorbium.

Die erste Analyse des Harzes finden wir im Jahre 1751 von Neumann[1]) angegeben, der die Droge mit Wasser und Weingeist ausgezogen hat und die allgemeinen Eigenschaften und die Mengenverhältnisse der erhaltenen Extrakte angibt. Laudet[2]) erhält 1800 64 % Harz und 23.4 % Gummi. Braconnot[3] weist 1808 die Äpfelsäure nach, und gibt die Harzmenge mit 37 % an. Außerdem behauptet er die Anwesenheit von Wachs, welches wohl mit dem heute als Euphorbon bezeichneten Körper identisch gewesen sein wird. Pelletier[4]) untersucht das Euphorbium im Jahre 1812, und will darin auch ätherisches Öl nachgewiesen haben. Auch Bonastre[5]) beschäftigt

[1]) Neumann, Chym. med. (1751), II, 2, S. 403 ff.

[2]) Journal de la Société des Pharmaciens à Paris (1800), 2, No. 6. p. 33, Scherers Journal 6, S. 696, sowie ein Referat in Trommsdorffs Journal 1800, S. 397.

[3]) Annales de chimie 68, p. 18 ff. Übersetzt von H. Lucas aus Arnstadt in Trommsdorffs Journal 1809, S. 175 ff.

[4]) Bulletin de Pharmacie 1812, 4, S. 502/3.

[5]) Journal de Pharmacie 1823–1826.

sich anläßlich seiner Theorien über die Sous-résines[1]) auch mit dem Euphorbium, und stellt auch aus diesem Harze ein Sous-résine dar. In den Jahren 1834 und 1841 beschäftigt sich Rose[2]) mit dem Euphorbium und findet ein kristallinisches Harz, welches nur Euphorbon gewesen sein kann. Dieselbe Beobachtung macht Johnston[3]) im Jahre 1840. Heldt[4]) gibt Erläuterungen über die von Rose angegebenen Analysenzahlen. Flückiger[5]) analysiert das Euphorbium ausführlich und gibt dem Euphorbon seinen Namen. Auch stellt er nochmals die Anwesenheit von Äpfelsäure fest. Nach Hlasiwetz[6]) ist das Euphorbium zu den Terpenharzen zu rechnen, er gibt ihm die Formel $C_{20}H_{30}O_3$. Auch Henke analysiert das Euphorbium[7]) vollständig, doch ist seinen Arbeiten nach dem heutigen Stande der Harzchemie über den eigentlichen Harzanteil nicht viel zu entnehmen.

Über den interessantesten Bestandteil des Euphorbiums, d. h. über das Euphorbon, besitzen wir verschiedene Arbeiten. Die ersten, die Euphorbon in Händen gehabt haben, sind wohl Rose und Johnston. Sie bezeichnen dasselbe als kristallisierbares Euphorbiumharz. Grosschopf findet es in einer 100 Jahre aufbewahrt gewesenen Euphorbiumtinktur als warzige Massen ausgeschieden und Dragendorff und Alberti[8]) untersuchen und analysieren diese Ausscheidungen im Jahre 1864, ohne jedoch dafür eine Formel aufzustellen. Flückiger gibt 1868 dem Euphorbon den Namen und stellt für dasselbe die Formel $C_{26}H_{22}O_2$ auf. Henke gibt ihm die Formel $C_{20}H_{36}O$ und stellt den Schmelzpunkt mit 67—68° fest. Hesse[9]) und Orlow[10]) geben die gleichen Schmelzpunkte (113—115°) an und berechnen aus den Analysen die Formel $C_{15}H_{24}O$. Beide finden es auch optisch

[1]) Siehe oben S. 89.

[2]) Poggendorffs Annalen der Chemie und Physik 1834, 33, S. 5, sowie 53 (1841). S. 369, „Bemerkungen über einige Harze".

[3]) Philosophical Transactions of the royal society of London 1840, 1. Teil, S. 364. On the constitution of resins by James F. W. Johnston, Professor of chemistry and mineralogy to the University of Durham.

[4]) Annalen der Chemie und Pharmazie 63, S. 60.

[5]) Vierteljahresschrift für praktische Pharmazie 1868, 17, S. 82 und Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1868, S. 809.

[6]) Wiesner, Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame im Kapitel „Zur Chemie der Harze" von Hlasiwetz, Erlangen, F. Enke 1869.

[7]) Archiv der Pharmazie 1886, S. 729.

[8]) Wiggersscher Jahresbericht für 1864, S. 103, Pharm. Ztg. für Rußland 1864, Bd. 33, S. 215.

[9]) Liebigs Annalen 1878, 192, S. 193.

[10]) Repertorium der Chemiker-Zeitung 1899, S. 174; ferner in Pharmaceutical Journal 1899, 21, S. 208.

aktiv. Die Verschiedenheit in den Schmelzpunkten zwischen dem aus Petroläther kristallisierten und dem aus Alkohol (resp. Aceton) kristallisierten Euphorbon erklärt sich durch die Annahme von Kristallpetroläther bei ersterem. Auch Buchheim stellt 1872 das Euphorbon dar,[1]) ohne jedoch eine Formel für dasselbe aufzustellen. Hirschsohn[2]) macht einige Angaben über das aus Petroläther erhaltene Euphorbon. Die letzte ausführliche Arbeit über das Euphorbon besitzen wir von Ottow,[3]) welcher dieselbe im Anschluß an eine Studie über die Bestandteile der Blätter der Euphorbiacee Phyllanthus Niuri L. ausführte. Er findet den Schmelzpunkt des aus Methylalkohol kristallisierten Euphorbons bei 110—116° und gibt dem Euphorbon die Formel $C_{27}H_{44}O$.

Das Euphorbium habe ich mit Herrn Paul untersucht.[4])

Konstanten: Säurezahl direkt = 33.6—36.4
„ indirekt = 37.8—40.6
Verseifungszahl kalt nach 24 Stunden = 79.8— 86.8
„ „ „ 48 „ = 85.4— 86.8
„ heiß „ 15 Minuten = 95.2—100.8
„ „ „ 30 „ = 107.8—109.2
„ „ „ 45 „ = 105 —110.6
„ „ „ 60 „ = 107.8—110.6

Löslichkeitstabelle.

Lösungsmittel	In Lösung gehen in Prozenten ausgedrückt	Lösungsmittel	In Lösung gehen in Prozenten ausgedrückt
Alkohol 50 Vol.-pCt.	34%	Essigäther	62%
„ 60 „	44 „	Toluol	62 „
„ 75 „	50 „	Amylalkohol	74 „
„ 90 „	62 „	Schwefelkohlenstoff	88 „
„ 96 „	74—75 „	Petroläther	36 „
Äther	56 „	Eisessig	96 „
Aceton	80 „	Wasser	32,5 „
Chloroform	60 „		

Nach Gregor[5]) gibt das Euphorbiumharz einmal eine Methylzahl, ein andermal nicht. Bamberger konnte das Vorhandensein von Methyl in dem von ihm untersuchten Euphorbium nicht nachweisen.

[1]) Archiv der Pathologie 1872, S. 1. Cannstatts Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmazie 1873, S. 559. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1872, 801.

[2]) Archiv der Pharmazie 1877, S. 449.

[3]) Archiv der Pharmazie 1903, S. 223. Dissertation Marburg 1902/3.

[4]) Tschirch und Paul, Über das Euphorbium, Arch. d. Pharm. 1905, S. 249.

[5]) Gregor und Bamberger, Österr. Chem.-Ztg. 1898, Heft 8.

Um dies auch für die von uns untersuchte Euphorbiumsorte festzustellen, erhitzten wir nach der Zeiselschen Methode 1 g Euphorbium mit starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) längere Zeit im Glyzerinbade. Die vorgelegte alkoholische Silbernitratlösung trübte sich bald infolge Abscheidung der Doppelverbindung Jodsilber-Silbernitrat. Nach Zersetzung derselben mit Wasser brachten wir das erhaltene Jodsilber auf dem gewöhnlichen Wege zur Wägung. Die erhaltene Menge Jodsilber betrug 0.0264 g = 0.001684 g CH_3. Also M. Z. = 1.68.

Die oben angeführten Versuche führten wir mit dem rohen, wenn auch von den gröbsten Verunreinigungen befreiten Harze aus. Um nun diese Zahlen mit denen des Reinharzes zu vergleichen, stellten wir uns einerseits durch Extraktion mit Alkohol, andererseits durch Extraktion mit Äther ein Reinharz dar. Für diese wurden wie oben die Säure- und Verseifungszahlen festgestellt.

Konstanten für das durch Ätherextraktion erhaltene Reinharz.

S.-Z. dir.:	S.-Z. indir.:	V.-Z.:
38.08—40.3	40.3—40.6	99.12—102.2

Konstanten für das durch Alkoholextraktion erhaltene Reinharz.

S.-Z. dir.:	S.-Z. indir.:
18.08—19.5	19.5—21.00

Die Verseifungszahl ließ sich in diesem Falle nicht feststellen, da die Alkoholauszüge durch das Erhitzen mit Alkali stark braun gefärbt wurden.

Zwei Aschebestimmungen des gut getrockneten Euphorbiums ausgeführt ergaben 3.96 und 4.17%. Zu dieser Zahl ist zu bemerken, daß sich die Angabe des Aschengehaltes auf Calciumoxyd bezieht. Glüht man die Asche nur schwach (d. h. nicht über dem Gebläse, sondern nur bei gewöhnlicher Bunsenflamme), sodaß das Calcium als Calciumkarbonat verbleibt, so erhält man im Durchschnitt aus mehreren Bestimmungen 8% Asche.

Die Asche besteht zum weitaus größten Teile aus Calcium; daneben finden sich kleine Mengen Magnesium und Natrium, ferner Phosphorsäure und Spuren von Eisen und Chlor.

Schmilzt man Euphorbiumharz mit metallischem Natrium zusammen, so gibt sich die Anwesenheit von Stickstoff zu erkennen (Berlinerblau-Reaktion). Es tritt diese Reaktion jedoch nur dann ein, wenn man größere Mengen des Harzes (etwa 2 g) mit der gleichen Menge Natrium verschmilzt. Es sind im Euphorbium also nur sehr geringe Mengen Stickstoff vorhanden. Das Harz (Reinharz) sowie die

einzelnen isolierten Körper selbst enthalten keinen Stickstoff, wie durch die verschiedenen Einzeluntersuchungen festgestellt wurde. Es scheint daher der Euphorbiummilchsaft kleine Mengen Eiweiß zu enthalten, welches dem Plasma der Milchröhren entstammt.

Da von dem vorliegenden Harze nur ein gewisser Prozentsatz in Äther löslich ist, so kam die Methode der Ausschüttelung natürlich vorerst nur für diesen ätherlöslichen Teil in Betracht.

Das durch Äther vollständig erschöpfte Euphorbium wurde dann weiterhin durch Alkohol und danach mit Wasser vollständig extrahiert.

Die filtrierte ätherische Euphorbiumlösung wurde unter Vermeidung direkter Belichtung mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung (die vorher mit Äther gesättigt war) fraktioniert ausgeschüttelt. Zur vollkommenen Befreiung der Harzlösung von mit Ammoniumkarbonatlösung ausschüttelbarer Harzsäure mußten wir ungefähr 15—20 mal mit je einem Liter Flüssigkeit ausschütteln. Jede Ausschüttelung wurde für sich verarbeitet. Die durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Äther befreite Ausschüttelungsflüssigkeit wurde nach dem Erkalten in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Die Harzsäure schied sich alsbald in braungelben Flocken ab. Dieselben wurden möglichst sofort abfiltriert, um eine Zersetzung durch freie Mineralsäure zu verhindern, dann mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen, und zwar so lange, bis das Waschwasser blaues Lackmuspapier nicht mehr rötete und mit Silbernitrat nicht mehr reagierte. Dann wurde die Säure auf Tontellern bei sehr gelinder Wärme getrocknet. Schon bei den ersten Ausschüttelungen war die Ausbeute sehr gering, von der 15. Ausschüttelung an wurden nur noch Spuren erhalten, bis dann schließlich von Ammoniumkarbonatlösung überhaupt nichts mehr aufgenommen wurde. Die Ausbeute betrug nur 0.7%.

Die durch Ammoniumkarbonat ausgeschüttelte Harzsäure nannten wir Euphorbinsäure.

Die Reinigung der anfangs sehr unreinen Euphorbinsäure gelang durch fraktioniertes Ausschütteln der in Äther gelösten Säure mit stark verdünnter Ammoniumkarbonatlösung. Wir erhielten auf diese Weise schließlich die Säure fast weiß mit einem geringen Stich ins gelbliche. Jedoch ist der Verlust bei dieser Reinigung naturgemäß ein so bedeutender, daß wir schließlich aus 2 kg Harz nur 2.5 g Reinsäure erhielten.

Diese gereinigte Säure stellt ein weißliches Pulver dar, das sich ziemlich leicht in Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton löst. In Wasser ist sie unlöslich. Die Säure schmilzt bei 107—108°.

Alle Versuche, die Säure kristallisiert zu erhalten, hatten ein negatives Ergebnis. Durch Bleisalze oder KOH ist die Säure nicht zu zerlegen.

Die Analyse der im Trockenschrank bei 70° und im Exsikkator über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für die Formel $C_{24}H_{30}O_6$
C = 69.415	69.515 %
H = 7.288	7.314 %

Säurezahl direkt = 126.3—134
„ indirekt = 135.2
Verseifungszahl = 204.4

Da wir von einer Molekulargewichtsbestimmung der Säure infolge der Unmöglichkeit eine kristallisierte Modifikation zu erhalten, Abstand nehmen mußten, so konnten wir eine Formel für die Säure nur auf Grund der Analyse und der gefundenen Werte für die Säurezahl aufstellen. Diesen gefundenen Werten entspricht am besten die Formel $C_{24}H_{30}O_6$.

Kalisalz. Die Formel $C_{24}H_{30}O_6$ verlangt zur Bildung des Monokaliumsalzes $C_{24}H_{29}KO_6$ = 9.450 % K. Der direkten Säurezahl von 130.4 entsprechen 9.090 % K. Der indirekten Säurezahl von 135 entsprechen 9.411 % K. Der Formel $C_{24}H_{30}O_6$ entspricht die Säurezahl 135.5. Die betreffenden Werte stimmen also ziemlich gut überein.

An Soda und Kalihydrat treten nur Spuren einer Substanz, die sich nicht definieren ließ.

Die von Säure vollkommen befreite ätherische Euphorbiumlösung wurde nunmehr mit starker Natriumbisulfitlösung mehrmals ausgeschüttelt. Die erhaltenen Bisulfitlaugen wurden durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure zerlegt, die entstandene schweflige Säure durch Durchleiten von Kohlensäuregas aus der Lösung entfernt und die Lauge selbst mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers und dem Entfernen der noch mit in den Äther übergegangenen Natriumverbindungen resultierte ein kristallisierender Körper von angenehmem Geruche. Derselbe hatte Aldehydcharakter. Er reduzierte Fehling'sche Lösung. — Eine Spur des Körpers in alkoholischer Lösung färbte fuchsinschweflige Säure sofort deutlich rot. — Es konnte sich also nur um einen Aldehyd handeln. Leider war die erhaltene Menge des Körpers so gering (aus einem Kilo Harz

vielleicht 0,05 g), daß eine nähere Untersuchung des Körpers unterbleiben mußte und späteren Untersuchungen vorbehalten bleibt. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 126°.

In der von Harzsäuren und Aldehyd vollkommen befreiten Lösung des Euphorbiums konnten sich nunmehr außer dem Euphorbon nur noch Resene befinden. Um diese von dem Euphorbon zu trennen, schlugen wir folgenden Weg ein. Der Äther wurde bei sehr gelinder Wärme so weit verjagt, daß die Masse gerade noch dickflüssig blieb. Diese wurde dann in der Kälte mit Petroläther (Siedepunkt unter 70°) solange extrahiert, bis der Petroläther kein Euphorbon mehr aufnahm, was man daran erkennen konnte, daß die Petrolätherlösung nicht mehr Kristallbildung zeigte. Der Petroläther nimmt in der Hauptsache nur das Euphorbon auf, während von den resenartigen Körpern nur geringe Mengen mit in Lösung gehen. Über die weitere Reinigung des Euphorbons sei auf den besonderen Abschnitt über das Euphorbon verwiesen. Das von Euphorbon befreite Resengemisch unterwarfen wir nunmehr, nachdem noch die letzten Spuren Äther daraus durch Erwärmen entfernt waren, der Destillation mit Wasserdampf bei gleichzeitiger Einwirkung von Kalihydrat. Wir führten dies aus, indem wir das Resengemisch in einen Dreiliterkolben gaben, mit 1%iger Kalilauge übergossen und nunmehr unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf erhitzten. Diese Operation wurde immer einen Tag lang durchgeführt; am nächsten Morgen wurde die Lauge von dem sich absetzenden Harze abgegossen und letzteres von neuem der Einwirkung von Kali und Wasserdampf ausgesetzt. Dies wurde solange fortgesetzt, bis das Resen durch die Einwirkung des Kalis nicht mehr angegriffen wurde. Die ganze Operation nahm ungefähr 5—6 Wochen in Anspruch. In Arbeit genommen hatten wir 70 g Harzkörper. Es blieben 1,4 g zurück, das heißt also ca. 2%.

Bei dieser Wasserdampfdestillation wurden also drei Anteile erhalten, das Destillat, die Verseifungslauge und der durch Kali nicht veränderte Anteil, das heißt das Resen. Jede dieser Fraktionen wurde für sich weiter verarbeitet.

Den bei der Behandlung des Harzkörpers mit Kali und Wasserdampf nicht in Lösung gehenden Körper behandelten wir 3 Monate lang mit 10%iger Kalilauge in der Kälte, sowie auch einige Zeit in der Hitze. Es trat keine Veränderung mehr ein, was dadurch nachgewiesen wurde, daß die von dem Harzkörper abgegossenen Laugen mit Salzsäure keine Fällungen gaben. Es handelte sich bei dem Körper also um ein Resen. Dasselbe stellte ein gelbbraunes, sprödes und leicht zerreibbares Harz dar. Der Körper war vollkommen geschmacklos.

Durch mehrmaliges Ausfällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser wurde das Resen gelblichweiß erhalten.

Der Schmelzpunkt war unscharf und lag zwischen 74—76°. Der im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknete Körper lieferte bei der Analyse folgende Werte:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{33}H_{48}O_4$:
C = 78.00	77.88 %
H = 9.40	9.53 %

Der Körper wurde Euphoresen genannt.

Das bei der Behandlung des Harzkörpers mit Wasserdampf und Kali erhaltene Destillat wurde, da aus ihm ohne weiteres sich nichts abscheiden ließ, mit Äther ausgeschüttelt. Aus ca. 10 l Ausschüttelungsflüssigkeit resultierten, nachdem der Äther abgezogen war, einige Milligramme einer fast farblosen, harzigen Substanz von unangenehmem, etwas an Seife erinnerndem Geruche. Kristallisiert war der Körper nicht zu erhalten. Eine weitere Untersuchung des Körpers war wegen der überaus geringen Menge ausgeschlossen.

Da wir auch bei einer Wasserdampfdestillation des reinen Euphorbiumharzes keine Spur eines ätherischen Öles auffinden konnten, so war hierdurch, wie auch durch obigen Versuch endgültig festgestellt, daß das Euphorbium kein ätherisches Öl enthält, was übrigens auch schon Flückiger im Gegensatz zu Pelletier, der ätherisches Öl im Euphorbium gefunden haben wollte, behauptet hat.

Die bei der Verseifung mit Kali und Wasserdampf von dem Euphorboresen abgegossene und durch Absetzenlassen so weit als möglich geklärte und filtrierte Verseifungslauge wurde durch Säure zersetzt, und zwar in der Weise, daß wir die Lauge in dünnem Strahle und unter beständigem Umrühren in eine ungefähr 1%ige Salzsäure gossen. Es resultierte bei den ersten Fällungen eine ziemlich gelbbraun gefärbte, bei den späteren Laugen eine nur schwach gelbweiße Fällung; dieselbe wurde gesammelt, mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen und ohne Anwendung von Wärme möglichst schnell getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 85% der in Arbeit genommenen Harzmasse.

Der erhaltene Körper zeigte merkwürdige Eigenschaften. Obgleich man, der Darstellung wegen, annehmen sollte, daß der Körper sich in verdünnter Kalilauge wieder lösen würde, so war dies doch nicht der Fall. Er war absolut unlöslich in Kalilauge von verschiedener Stärke geworden. Auch stundenlang mit heißer 10%iger Kalilauge

gekocht, trat keine Einwirkung ein. Es handelte sich also auch in diesem Falle um ein Resen. Allerdings scheint dies, wie aus der Isolierung hervorgeht, nicht in der Droge präformiert zu sein, sondern erst durch die Behandlung mit Kali sich zu bilden.

Da auch dieses Resen auf keine Weise kristallisiert zu erhalten war, so reinigten wir es durch mehrfaches Fällen aus der alkoholischen Lösung mit destilliertem Wasser. Es stellte so gereinigt ein schwach gelbliches, geschmackloses Pulver dar, welches sich in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löste. Wir bezeichneten dasselbe als α-Euphorboresen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{28}H_{48}O_4$:
C = 75.13	74.92 %
H = 10.64	10.81 %

Der Schmelzpunkt liegt unscharf um 75° herum.

In der Literatur finden sich schon von den ersten Untersuchungen über Euphorbium an Angaben über den verhältnismäßig hohen Gehalt dieses Harzes an Äpfelsäure und äpfelsauren Salzen. So gibt schon Braconnot[1]) an, daß er in der wässerigen Lösung 20,5 % äpfelsauren Kalk und 2 % äpfelsaures Kali gefunden habe. Andere Forscher bestätigen diese Angaben, zum Teil auf Grund ausführlicher Reaktionen, zum Teil, wie auch Braconnot, ohne Angabe dieser Reaktionen.

Da sich aber nirgends eine Analyse der fraglichen Säure fand (wohl infolge der Schwierigkeit, die Äpfelsäure kristallisiert zu erhalten), so erschien es uns geboten, die Säure einmal auf Grund einer Analyse zu identifizieren.

Fein gepulvertes Euphorbium wurde zuerst kalt, dann auch bei gelinder Wärme mit Wasser längere Zeit bis zur Erschöpfung digeriert. Die konzentrierten Auszüge wurden dann mit Bleiacetat vollständig gefällt, wobei der charakteristische voluminöse Niederschlag von Bleimalat erhalten wurde. Dieses wurde mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen und noch feucht mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Eindampfen des Filtrates von der Bleifällung wurde durch Extraktion mit Alkohol nach dem Verjagen des Alkohols ein saurer Sirup erhalten, der aber noch gefärbt war. Wir wiederholten daher die Fällung mit Blei und Zerlegung mit Schwefelwasserstoff noch mehrere Male und erhielten schließlich einen farblosen Sirup, der sehr schwer zum Kristallisieren zu bringen war. Es gelang uns jedoch endlich,

[1]) Annales de Chimie 68, 44.

die Substanz im Vakuum kristallisiert und trocken zu erhalten. Die Säure war an der Luft sehr hygroskopisch und mußte daher schnell mit derselben gearbeitet werden.

Die Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 99.5°.

Die Analyse der im Vakuum gut getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet für $C_4H_6O_5$:
C = 35.95	35.80%
H = 4.67	4.52%

Durch die Analyse war also erwiesen, daß die aus dem Euphorbium erhaltene Säure in der Tat Äpfelsäure ist.

Auch die außerdem noch angestellten bekannten Reaktionen erwiesen, daß die Säure Äpfelsäure war. Chlorcalcium im Überschuß zugesetzt, bewirkt in der Lösung der Säure keinen Niederschlag. Auch nach dem Versetzen mit Ammoniak tritt keine Abscheidung ein. Kocht man aber die Mischung behufs Konzentration, so erfolgt eine Abscheidung von Calciummalat. Bleimalat fällt äpfelsaures Blei in charakteristischen Flocken. Diese Flocken waren in heißem Wasser etwas löslich und schieden sich beim Erkalten der filtrierten Lösung zum Teil kristallinisch ab. Das Bleimalat schmilzt beim Erhitzen unter Wasser harzartig zusammen. Beim Erhitzen ungefähr gleicher Teile der Säure mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure und Einleiten der Dämpfe in vorgelegte Ammoniaklösung, erhält man eine sehr starke blaue Fluoreszenz des Ammoniaks, infolge von gebildetem Umbelliferon. Alle diese Reaktionen beweisen, daß die fragliche Säure bestimmt Äpfelsäure ist.

Es ist hiermit also endgültig festgestellt, daß das Euphorbium Äpfelsäure enthält. Andere Säuren, wie Weinsäure, Zitronensäure oder Oxalsäure, die sich sonst häufig in Milchsäften finden, konnten wir im Euphorbinm nicht nachweisen.

Die Äpfelsäure ist im Euphorbium zum größten Teile an Calcium gebunden, doch sind auch kleinere Mengen von äpfelsaurem Natrium vorhanden. Da aber im Euphorbium wohl auch geringe Mengen von Natriumchlorid vorhanden sind (Flückiger), so treten wohl zum Teil beim Extrahieren des Harzes mit Wasser (besonders beim Erwärmen) Wechselzersetzungen ein, die eine genaue Feststellung, woran die Säure im Harze selbst gebunden ist, erschweren. Da die wässerigen Auszüge wenn auch nur schwach saure Reaktion zeigten, so war anzunehmen, daß das Euphorbium auch kleine Mengen freier Äpfelsäure enthält. Um dies nachzuweisen, untersuchten wir nochmals den Alkoholauszug des Euphorbiums auf freie Äpfelsäure. Wir fällten

diesen Auszug mit einer alkoholischen Lösung von Bleiacetat, zerlegten diese Fällung mit Schwefelwasserstoff und dampften das Filtrat vom Bleiniederschlage vorsichtig ein. Nach vollkommener Entfernung der durch Zerlegung des Bleiacetats mit Schwefelwasserstoff entstandenen Essigsäure gab das Filtrat weder eine saure Reaktion, noch konnten wir mit den üblichen Reagentien irgend welche Spuren von Äpfelsäure nachweisen. Es ist hiermit also erwiesen, daß sich im Euphorbium keine freie Äpfelsäure findet, sondern daß sich nur Salze dieser Säure vorfinden; diese allerdings in beträchtlicher Menge.

Eine annähernde Berechnung der Menge der im Euphorbium vorhandenen äpfelsauren Salze führten wir auf Grund der Aschebestimmung des reinen ausgesuchten Euphorbiumharzes aus. Die Aschebestimmung ergab, wie bereits oben angegeben, 8% Asche, welche aus Calciumkarbonat, mit geringen Spuren anderer Bestandteile, welche außer Acht gelassen wurden, bestand. Unter der Voraussetzung, daß das äpfelsaure Calcium im Milchsaft in der Form des sauren äpfelsauren Calciums [$Ca(C_4H_5O_5)_2$] sich findet, was aus der geringen sauren Reaktion der wässerigen Auszüge, sowie aus der verhältnismäßigen Leichtlöslichkeit des Salzes hervorgeht (das neutrale äpfelsaure Calcium $CaC_4H_4O_5$ ist im Gegensatz zum sauren in Wasser so gut wie unlöslich), berechnet sich der Gehalt an äpfelsaurem Kalk auf 24.73%.

Unter Berücksichtigung der noch vorhandenen minimalen Mengen äpfelsauren Natriums und der Spuren Magnesiumsalzes kann der Gehalt an äpfelsauren Salzen also mit ca. 25% angenommen werden.

Schon Laudet gibt im Jahre 1800[1]) das Vorhandensein von 23.3% Gummi im Euphorbium an. 1808 bestreitet dann Braconnot die Anwesenheit des Gummis im Euphorbium, indem er behauptet, daß sich nur äpfelsaure Salze in dem wasserlöslichen Teile des Euphorbiums finden. — Flückiger will im Jahre 1867 festgestellt haben, daß 18.4% einer Gummi- oder Schleimart vorhanden sind, die schon durch neutrale Bleisalze gefällt wird. Bei der Behandlung mit Salpetersäure erhält er daraus Oxalsäure und Schleimsäure. Von der Gegenwart einer Gummiart, welche mit dem Arabin übereinstimmte, vermochte auch er sich nicht zu überzeugen. Zur Analyse hat auch Flückiger das fragliche Gummi nicht gebracht. Henke behauptet 1886 die Anwesenheit eines dem Dextrin ähnlichen Körpers, sowie

[1]) Analyse des Euphorbiums von dem Bürger Laudet. Trommsdorffs Journal der Pharmazie.

auch einer Gummiart. Ausführliche Versuche hat auch er nicht angestellt.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß über das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Gummi- oder Schleimsubstanzen noch große Unklarheit herrscht.

Um diese Frage zu erledigen, haben wir verschiedene Versuche angestellt. So fällten wir das wässerige Extrakt mit Alkohol; das erhaltene Produkt untersuchten wir auf Arabinsäure, doch war es auf keine Art und Weise möglich, in der Substanz Arabinsäure nachzuweisen. Nachdem auch verschiedene andere Versuche zur Identifizierung mißlungen waren, was wohl zum größten Teile darauf zurückzuführen war, daß sich die äpfelsauren Salze nicht vollständig aus den Alkoholfällungsprodukten entfernen ließen, versuchten wir durch Dialyse eine Trennung der Colloidsubstanzen von den Kristalloidsubstanzen herbeizuführen. Sie lieferte uns eine sehr geringe Menge eines nicht gummösen Kohlehydrates. Auch in der alkoholischen Fällungsflüssigkeit befindet sich eine kleine Menge eines Pentosanartigen Körpers.

Die bisherige Einreihung des Euphorbiums unter die Gummiharze kann also auf Grund dieser Untersuchungen nicht mehr beibehalten werden. Was bei früheren Untersuchungen als Gummi oder Schleim angesprochen worden ist, können nur die durch Alkohol fällbaren äpfelsauren (und Spuren phosphorsaurer) Salze gewesen sein.

Das Euphorbon. Trotzdem über das Euphorbon nicht nur in früherer, sondern auch in neuerer Zeit vielfach gearbeitet worden ist, zeigen die bisherigen Ergebnisse doch recht auseinandergehende Resultate.

Der erste Forscher, der das Euphorbon erwähnt, ohne ihm jedoch schon diesen Namen beizulegen, war Grosschopf, der in alter hundertjähriger Euphorbiumtinktur warzige Krusten ausgeschieden fand und dieselben auch daraus abschied. Es kann sich dabei nur um Euphorbon gehandelt haben. Erst Dragendorff und Alberti[1]) analysierten 1864 diesen Körper und fanden C = 81.1 %, H = 11.00 %.

Alle Reaktionen, die diese Forscher angeben, stimmen für Euphorbon, ausgenommen die saure Reaktion. Dagegen finden sie schon das Euphorbon absolut geschmacklos, was auch zutrifft, während Flückiger dem Euphorbon einen scharfen Geschmack zuschreibt. Der nächste, der Euphorbon in Händen gehabt hat, ist Rose,[2]) der es 1834 als „schwerlösliches Euphorbiumharz" isoliert und

[1]) Wiggersscher Jahresbericht 1864, S. 103. Pharm. Ztg. für Rußland 1864, 3, S. 215.

[2]) Poggendorffs Annalen 1834, 33, S. 51.

66*

auch analysiert. Seine Analysen decken sich ungefähr mit der Dragendorff-Albertischen. Er erhält folgende Werte:

C = 81.47 81.70%
H = 11.33 11.36%.

Rose selbst schreibt über den Körper: „Dieses Harz scheidet sich durch Erkalten einer heißen alkoholischen Auflösung auf ähnliche Weise aus, wie das unter gleichen Umständen erhaltene Elemiharz. Man ist sehr geneigt, das ausgeschiedene Harz für kristallinische Massen zu halten, und bin ich selbst dieser Meinung gewesen; bei der mikroskopischen Untersuchung kann man jedoch keine krystallinische Struktur in ihm wahrnehmen; das Harz erscheint als häutige Masse, dem Amylum nicht unähnlich".

Ist die letztere Bezeichnung auch wohl etwas unglücklich gewählt, so stimmt die sonstige Beschreibung doch auf Euphorbon. Flückiger, der den Roseschen Körper in Händen gehabt hat, gibt an, daß derselbe auch die Reaktion mit Schwefelsäure-Salpetersäure gibt, analog dem von ihm dargestellten Euphorbon.

Erst Flückiger[1]) gibt dem Euphorbon den Namen. Seine Analyse des Euphorbons entfernt sich nicht allzusehr von der Roses, die sonstigen Angaben stimmen im großen und ganzen damit überein. Flückiger gibt folgende Zusammensetzung an:

C = 79.7 79.9 %
H = -- 11.66%.

Dann schreibt er weiter darüber: „Der Mangel irgend eines gut charakterisierten Derivates oder einer geeigneten Verbindung des Euphorbons ließ mich einstweilen von weiteren Elementaranalysen absehen."

Eigenartig ist eine Darstellungsmethode, die Flückiger für Euphorbon angibt. Er fällt einen konzentrierten Auszug des Euphorbiums mit 10%iger Tanninlösung; den Niederschlag reibt er noch feucht mit Bleiweiß an und zieht dieses Gemisch dann mit heißem Weingeist aus. Vom Filtrat destilliert er den größten Teil des Alkohols ab und fällt den Rest mit Wasser. Den dabei erhaltenen Absatz löst er dann in 70—75%igem Weingeist, aus welchem der Körper nach dem Erkalten auskristallisiert. Die Ausbeute soll 0.5—1% von der Rohware betragen. Da mir diese Darstellungsmethode etwas eigenartig erschien, so versuchte ich, das Euphorbon auf gleichem Wege zu erhalten. Ich extrahierte ein Kilo reines Euphorbiumharz in der gleichen Weise und gelang es mir allerdings, einige Kristalle Euphorbon zu erhalten, doch war die Ausbeute so überaus gering, daß an eine Darstellung irgend in Betracht kommender Mengen nicht zu denken war.

Auch Johnston[2]) hat aus dem alkoholischen Extrakt des Euphorbiums durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol eine weiße kristallinische Ausscheidung, die nur Euphorbon gewesen sein kann, erhalten. Er führt dann in seiner Veröffentlichung an, daß diese Substanz von Rose (siehe oben) analysiert ist, und will selbst später darauf zurückkommen, was aber nicht geschehen ist. Die Meinung Roses, daß es derselbe Körper sei, wie der aus Elemi erhaltene (Amyrin!) hält er für zweifelhaft. Dann studierte Hesse[3]) (1878) und Henke[4]) (1886) das Euphorbon.

[1]) Archiv der Pharmazie 1868.
[2]) Philosophical Transactions 1840, Teil 1, S. 364.
[3]) Liebigs Annalen 1878, 192, S. 193.
[4]) Archiv der Pharmazie 1886, S. 729.

Beide erhalten dasselbe aus den Petrolätherauszügen. Hesse kristallisiert aus Aceton und Alkohol, erhält den Schmelzpunkt 113—114° und die Zusammensetzung

C = 81.81 81.83%
H = 11.08 11.00%

und gibt dem Körper die Formel $C_{15}H_{24}O$ oder deren zweifache Größe.

Henke kristallisiert aus Petroläther um und erhält den Schmelzpunkt zu 67—68°. Seine Analyse ergibt:

C = 82.23 82.20%
H = 12.232 12.22%

woraus er die Formel $C_{20}H_{36}O$ ableitet.

Dieselbe Formel wie Hesse gibt auch Orlow (1899)[1]) dem Euphorbon mit $C_{15}H_{24}O$. Den Schmelzpunkt gibt er mit 114—115° an. Dieser Chemiker erklärt die Verschiedenheit der Schmelzpunkte zwischen dem aus Petroläther und Alkohol (resp. Aceton) dargestellten Euphorbon durch die Annahme, daß das aus Alkohol kristallisierte Euphorbon 3 Moleküle Kristallalkohol enthalte. Durch Einwirkung von Jod, Chlor, Schwefelsäure und Benzaldehyd konnte er keine greifbaren Abkömmlinge erhalten. Dagegen stellt er ein Bromsubstitutionsprodukt dar, dem er die Formel $C_{15}H_{21}Br_3O$ zuerteilt. Weiter hat er sich noch mit der Untersuchung des Reaktionsproduktes der Salpetersäure, einer Nitroverbindung, beschäftigt. Identifizieren konnte er dieselbe nicht.

Im Anschluß an eine Studie über die Bestandteile der Blätter der Euphorbiacee Phyllanthus Niuri L. führte W. M. Ottow[2]) eine Untersuchung über das Euphorbon aus, welcher folgendes zu entnehmen ist. Er kristallisiert das Euphorbon aus Methylalkohol einerseits und Petroläther andererseits und findet die Schmelzpunkte aus Methylalkohol zwischen 110 und 116°, diejenigen aus Petroläther zwischen 67—75° liegend. Dann stellt er die Identität beider fest und findet sie gleich zusammengesetzt. Seine Analysenangaben ergeben C = 84.07, H = 11.45%, woraus er die Formel $C_{27}H_{44}O$ ableitet. Bei der Acetylierung erhält er zwar ein kristallisiertes Produkt, kann aber den Acetylrest darin nicht nachweisen, trotzdem die Analyse für ein Acetylprodukt spricht. Die Anlagerung von Wasserstoff gelingt ihm weder in der Hitze noch in der Kälte, dagegen erhält er ein kristallisiertes Bromeinwirkungsprodukt (Schmelzpunkt 81°) $C_{27}H_{44}Br_2O$, aus dem hervorgeht, daß das Euphorbonmolekül eine doppelte Bindung enthält. Untersuchungen auf das Vorhandensein von Methoxyl-, Aldehyd- oder Ketongruppen blieben unausgeführt. Die Molekulargröße des Euphorbons gibt Ottow mit 371 an.

Das Candeuphorbon (aus Euphorbia Candelabro) Rebuffats[3]) dürfte wohl auch Euphorbon sein. Er formuliert $C_{79}H_{120}O_3$.

Aus diesen Literaturangaben ergibt sich, daß über das Euphorbon noch ziemliches Dunkel herrscht.

Da wir das Euphorbon auf verschiedene Art und Weise darstellten, so seien, obwohl wir späterhin, nachdem festgestellt war, daß die auf die verschiedenen Methoden dargestellten Euphorbone, wenn man sie aus denselben Lösungsmitteln kristallisierte, identisch waren

[1]) Repertorium der Chemiker-Zeitung 1899, S. 174. Ferner in Pharmaceut. Journal 1899, 21, S. 208.

[2]) Archiv der Pharmazie 1903, S. 223.

[3]) Chem. Centralbl. 1902 II, S. 1330.

(was durch die Schmelzpunkte kontrolliert wurde) für die Untersuchungen nur das Euphorbon einer Darstellungsweise verwendeten, hier die verschiedenen Darstellungsweisen angegeben.

1. Entsprechend dem üblichen Gange der Ausschüttelungsmethode mußte sich das Euphorbon in der von Säuren und Aldehyd befreiten ätherischen Lösung des Euphorbiums finden. Um dasselbe von dem amorphen Resen zu trennen, fällten wir die etwas konzentrierte ätherische Lösung mit großen Mengen Petroläther (Siedepunkt 60—70°). Der Petroläther nahm nur das Euphorbon, sowie kleinere Mengen des amorphen Harzkörpers auf. Beim Abdunstenlassen des Petroläthers, wozu allerdings längere Zeit notwendig war, kristallisierte das Euphorbon in sehr schönen langen Nadeln aus. Trotz vielmaligen Wiederholens dieser Fällungsmethode blieb aber immer eine kleine Menge des amorphen Harzkörpers dem Euphorbon beigemengt, sodaß wir den Schmelzpunkt immer zu niedrig fanden. Schließlich gelang die völlige Reinigung nach der unter 4 angegebenen Methode.

2. Da das Euphorbon auch in Alkohol löslich ist, so fand sich dasselbe auch in den alkoholischen Auszügen des Euphorbiums. Ließ man diese langsam abdunsten (auch unter gelindem Erwärmen), so schied sich das Euphorbon in weißen Krusten, die zum Teil kristallinisch waren, ab. Die ersten Auszüge ergaben ein verhältnismäßig unreines Produkt, welches stark mit braunen Harzanteilen gemengt war, die sich durch vielmaliges Umkristallisieren aus Alkohol auch nicht entfernen ließen. Erst die späteren Abscheidungen des Euphorbons waren rein weiß, aber auch immer noch mit Harz verunreinigt. Über die Reinigung gilt das unter Absatz 1 Gesagte.

3. Die Methode, welche wir anwendeten, war die Hesses mit einigen Abänderungen.

Wir extrahierten grob gepulvertes Euphorbium im Perkolator mit Petroläther bis zur Erschöpfung. Da aber die Masse im Perkolator nach und nach vollständig verklebte, so mußten wir sie nach einiger Zeit aus dem Perkolator wieder herausnehmen und in einer weithalsigen Flasche weiter extrahieren. Die erhaltenen Auszüge überließen wir der freien Verdunstung in flachen Schalen und benutzten zur Weiterverarbeitung nur die sich kristallisiert abscheidenden Anteile. Diesen Anteil lösten wir in heißem Alkohol und stellten die filtrierte Lösung zur Kristallisation. Beim Erkalten schied sich zuerst amorphes Harz ab; wir trennten dasselbe durch Abgießen von der Lösung und ließen die abgegossene Lösung weiter kristallisieren. Die abgeschiedenen und gesammelten Kristallmassen, die noch stark mit Harz verunreinigt waren, unterwarfen wir dann mehrmals derselben Behandlung.

Schließlich kristallisierten wir das erhaltene Euphorbon noch viele Male aus heißem Aceton (durch Destillation gereinigt) um und erhielten dasselbe schließlich rein. Der Reinheitsgrad wurde fortdauernd durch die Feststellung des Schmelzpunktes kontrolliert. Wir erhielten das Euphorbon so schließlich von konstantem Schmelzpunkt. Derselbe liegt zwischen 115—116°, also noch etwas höher wie der von Hesse angegebene, was wohl seinen Grund darin hat, daß Hesse, wie er angibt, nur zweimal umkristallisiert hat, was nach unseren Erfahrungen nicht ausreichend erscheint, da wir selbst bedeutend öfter umkristallisieren mußten.

Zur Untersuchung, ob die bei den obigen Darstellungsmethoden erhaltenen Substanzen vollkommen identisch mit dem bei dieser letzten Methode erhaltenen Euphorbon sind, unterwarfen wir die vorher erhaltenen Produkte derselben Reinigungsmethode. Auch hier erhielten wir schließlich dieselben Schmelzpunkte, sodaß damit erwiesen ist, daß es sich bei allen erhaltenen Produkten um denselben Körper handelte.

Kristallisierten wir das erhaltene Euphorbon aus Petroläther um, so erhielten wir dabei den auch von früheren Forschern angegebenen Schmelzpunkt von 67—68°; jedoch schmolz die Substanz nicht so scharf, wie das aus Aceton erhaltene Produkt. Wenn man das aus Petroläther erhaltene Produkt der Wasserdampfdestillation unterwirft, so kann man im Destillate deutlich den Geruch nach Petroläther wahrnehmen. Es ist damit die schon von früheren Untersuchern ausgesprochene Ansicht, daß das Euphorbon Petroläther molekular bindet, nochmals festgestellt.

Das durch Kristallisation aus Aceton erhaltene Euphorbon stellt weiße, nadelförmige Kristalle vor. Dieselben schmelzen bei 115—116° zu einer farblosen Flüssigkeit. Das Euphorbon ist vollkommen geruch- und geschmacklos; auch Lösungen in Alkohol auf die Zunge gebracht, bringen keinen Geschmack noch irgendwelche Reizung der Schleimhäute hervor. — Lösungen des Euphorbons zeigen neutrale Reaktion. Es löst sich leicht in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Aceton und Alkohol; in verdünntem Alkohol ist es schwerer löslich. Die Droge enthält ca. 40% Euphorbon.

Die Analyse der bei 70° im Trockenschrank getrockneten Substanz ergab:

Gefunden (Mittel von 3 Analysen)	Berechnet für $C_{30}H_{48}O$	$C_{30}H_{50}O$[1]
C = 84.63	84.81	84.51%
H = 11.53	11.42	11.74%

[1]) Dies ist die Formel des Amyrins!

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab: 491.2, 517, 498, 481.2, 521.8, 501, Mittel 498.

Molekulargewicht für die Formel $C_{30}H_{48}O = 424.48$. ($C_{27}H_{44}O$ verlangt 384.)

Stimmen auch diese Zahlen nicht sehr gut unter sich, wie auch mit dem für die Formel $C_{30}H_{48}O$ berechneten Werte überein, so kann man doch wohl auf Grund der Elementaranalyse und der gefundenen Molekulargröße für das Euphorbon die Formel $C_{30}H_{48}O$ aufstellen. Die doppelte Molekulargröße kann wenigstens nicht in Betracht kommen.

Das Euphorbon war vollkommen inaktiv, wie wir durch verschiedene Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln feststellten. Da die Annahme vorlag, daß die Ablenkung des polarisierten Lichtes in den früheren Fällen durch Verunreinigungen des Euphorbons bedingt war, so untersuchten wir daraufhin nicht genügend durch Kristallisation gereinigtes Material verschiedener Darstellung. In keinem Falle jedoch konnten wir auch nur die geringste Ablenkung der Lichtebene feststellen. Was die Aktivität der Euphorbone von Hesse und Ottow veranlaßt hat, vermögen wir nicht zu sagen.

Eine Acetylierung des Euphorbons scheint nicht möglich zu sein.

Die Benzoylierung (nach Schotten-Baumann) ergab ein Produkt vom Schmelzpunkt 117.

Bei dem Versuch, durch Verseifung die eingetretene Benzoësäure wieder abzuspalten, erhielten wir verschiedene Ergebnisse. Das erste Mal erhielten wir keine Benzoësäure, während wir bei einem zweiten Versuche solche, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen erhielten. Wir unterwarfen die Substanz daher der Elementaranalyse. Dieselbe ergab:

Gefunden (Mittel von 3 Analysen)	Die Monobenzoylverbindung verlangt:
C = 85.59	C = 84.01 %
H = 12.12	H = 9.94 %

Für ein Benzoylderivat stimmen diese Zahlen also keineswegs. Desgleichen scheint es sich in diesem Falle auch nicht um wiedererhaltenes Euphorbon zu handeln, da die Differenz im Kohlenstoffgehalt fast 1% beträgt; auch der Wasserstoff zeigt eine höhere Prozentzahl. Die bei der Spaltung mit Kali erhaltene geringe Menge Benzoësäure scheint also nur Verunreinigung zu sein, die sich durch die Behandlung mit Kali, sowie auch durch mehrfaches Umkristallisieren nicht völlig entfernen ließ. Die Frage, ob es sich in diesem Falle um ein Benzoylderivat oder um ein mit Benzoësäure mehr oder weniger verunreinigtes Euphorbon handelt, muß noch offen gelassen werden,

da es auch bei weiteren Versuchen nicht gelang, bei der Benzoylierung ein Derivat zu erhalten, welches durch die Analyse oder sonstige Versuche als solches zu identifizieren gewesen wäre.

Methoxyl- oder Äthoxylgruppen sind im Euphorbon nicht vorhanden.

Weder alkoholisches Kali noch die Kalischmelze wirken auf Euphorbon. Man erhält es stets unverändert wieder zurück.

Wir ließen nun zunächst Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,34 auf Euphorbon einwirken, indem wir das Gemisch in einer Retorte auf dem Wasserbade erwärmten. Es trat unter Entwickelung von roten Dämpfen eine starke Reaktion ein und nach verhältnismäßig sehr kurzer Zeit war die Gesamtmenge des Euphorbons vollständig zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst. Das Reaktionsgemisch gossen wir in einen großen Überschuß von destilliertem Wasser. Hierbei erhielten wir eine Abscheidung von gelblichen Flocken, während geringe Mengen, wie wir nachher feststellten, von derselben Verbindung, in Lösung gingen. Im Filtrat konnten weder Oxalsäure noch Pikrinsäure nachgewiesen werden.

Die erhaltenen gelben Flocken lösten wir in Äther und schüttelten die Ätherlösung bis zur vollständigen Erschöpfung mit Natriumkarbonatlösung aus. Die Lauge zersetzten wir durch verdünnte Salzsäure, filtrierten das erhaltene Produkt ab und wuschen solange mit Wasser nach, bis das abfließende Filtrat keine Reaktion auf Salzsäure mehr zeigte. Der erhaltene Körper war amorph, von hellgelblicher Farbe und löste sich sowohl in Alkali- als auch Alkalikarbonatlösungen mit intensiv dunkelgelbroter Farbe sehr leicht auf. Wir konnten jedoch weder den Körper selbst, noch seine Salze auf irgend eine Weise kristallisiert erhalten. Durch die Reaktionen erwies sich der Körper als eine Säure.

Die Analyse ergab:

Gefunden
(Mittel aus 2 Analysen)
C = 59.8
H = 9.626
N = 5.33

Zum Schluß wurde das Euphorbon nach der Destillation im Vakuum unterworfen. Wir erhitzten das Euphorbon im Graphitbade bei einer Verdünnung bis zu 11 mm Druck. Schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (40°) sublimierte das Euphorbon. Es setzte sich an den kälteren Teilen des Apparates in gut ausgebildeten Nadeln an. Wir unterbrachen daher den Prozeß und entfernten dieses Sublimationsprodukt aus der Retorte. Dasselbe ergab sowohl direkt, als

auch nach dem Umkristallisieren aus Aceton, den Schmelzpunkt des Euphorbons = 115—116°.

Eine zweite Probe erhitzten wir bei demselben Vakuum stärker, ohne auf die Sublimationsprodukte Rücksicht zu nehmen. Es destillierte schließlich das Euphorbon in Form einer dickflüssigen gelben Masse über. Diese erstarrte jedoch bald zu einer teilweise kristallinischen Masse. Wir lösten das Produkt in Aceton und erhielten daraus die gleichen Kristalle wie früher. Auch diese schmolzen bei 115—116°.

Es ist also damit erwiesen, daß das Euphorbon im Vakuum unzersetzt sowohl sublimiert als auch destilliert.

Das bei der Vakuumdestillation erhaltene Euphorbon unterwarfen wir der Analyse, um auch dadurch Identität mit dem früher hergestellten Euphorbon nachzuweisen.

Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Gefunden für unser Euphorbon
84.73	84 63 %
11.83	11.53 %

Durch die Destillation des Euphorbons im Vakuum ist also erwiesen: 1. das Euphorbon ist im Vakuum unzersetzt sublimierbar; 2. das Euphorbon ist im Vakuum unzersetzt destillierbar; 3. das aus Aceton erhaltene Produkt ist Rein-Euphorbon, d. h., es hält kein Aceton molekular gebunden: im Gegensatz zu dem durch Kristallisation aus Petroläther erhaltenen Produkt, welches stets Kristallpetroläther enthält und daher den niedrigen Schmelzpunkt gibt (Schmelzpunkt 68°).

Nach diesen Ergebnissen lag noch der Versuch nahe, das Euphorbon direkt aus den Petrolätherauszügen, nach dem Verdunsten des Petroläthers, durch Vakuumdestillation darzustellen, um auf diesem Wege zu einer bequemeren und billigeren Darstellungsweise des Euphorbons zu gelangen. Da noch unreines Material von früher zur Verfügung stand, so führten wir diesen Versuch aus. Leider war es jedoch nicht möglich, auf diese Weise zu einem brauchbaren Präparate zu gelangen. Zwar konnten wir aus dem Destillationsprodukte kristallinische Massen erhalten, jedoch waren diese mit amorphem Harze so stark verunreinigt, daß die Reinigung dieses Produktes dieselbe Zeit beansprucht hätte, wie bei den früher angegebenen Darstellungsmethoden.

Es ist schon in früherer Zeit vielfach versucht worden, den, die Schärfe und die Wirksamkeit des Euphorbiums als äußerliches Reizmittel bedingenden, scharfen Stoff zu identifizieren bezw. zu isolieren; jedoch ohne Erfolg. Die Ansichten, was die Schärfe des Euphorbiums

bedinge, gingen weit auseinander. Jedoch wurde die Schärfe meist den im Euphorbium vorhandenen Harzanteilen zugeschrieben. Auch wir haben versucht, diese Frage der Lösung näher zu bringen. Ist es uns nun zwar auch nicht gelungen, diesen Stoff in reinem Zustande zu isolieren, so konnten wir doch feststellen, daß die Schärfe des Euphorbiums nicht den eigentlichen Harzkörpern zuzuschreiben ist, sondern als besondere Beisubstanz anzusprechen ist. Sowohl die Euphorbinsäure, als auch die Resene und vor allem das Euphorbon sind in reinem Zustande, teils (wie das Euphorbon und die Resene) völlig geschmacklos, teils haben sie (wie die Euphorbinsäure) zwar einen schwach bitterlichen Geschmack, ohne jedoch auch nur im entferntesten die ungeheuere Schärfe des Euphorbiums zu besitzen. Bei der Extraktion des Harzes mit Wasser, Alkohol oder Äther geht der scharfe Stoff in alle diese Auszüge mit hinein. Am schärfsten war der Geschmack der Alkoholauszüge. Brachte man nur geringe Spuren des eingedampften Rückstandes oder auch der Lösung auf die Zunge, so trat nach einiger Zeit (nicht sofort) eine intensive Schärfe im Munde auf, welche sich bald über die Schleimhäute des Gaumens und des Rachens verbreitete und viele Stunden lang anhielt. Durch warmen Tee kann die Schärfe gemildert werden. Der Geschmack konnte am besten mit der Wirkung von schwarzem Pfeffer verglichen werden, nur daß die Dauer der Wirkung viel länger war, und etwas eigentümlich würgendes hatte. Auch auf die Schleimhäute des Auges und der Nase übt der Körper eine überaus unangenehme Reizwirkung aus.

Um diesen Körper zu isolieren, fällten wir die alkoholische Lösung des Harzes mit Wasser und wiederholten diese Fällung mit dem ausgeschiedenen Harze vielmals. Bei dieser Fällung, die immer mit großen Mengen Wasser vorgenommen wurde, ging ein Teil des scharfen Stoffes stets an das Wasser. Die wässerigen Lösungen dampften wir vorsichtig ein und erhielten so eine konzentrierte Lösung des Körpers, die wir dann wieder mit Alkohol aufnahmen. Weder aus diesen alkoholischen Lösungen, noch aus der Ausschüttelung der wässerigen Lösung mit Äther konnten wir den Körper kristallisiert erhalten. Immer erhielten wir nur harzige Massen oder Schmieren, von äußerst intensiv scharfem Geschmacke. Der Körper gab folgende Reaktionen: Er reduziert Fehling'sche Lösung. Gerbsäure ruft eine weißliche Trübung hervor, die sich bald in gelblich weißen Flocken absetzte. Eisenchlorid wird dunkler gefärbt; eine Fällung findet nicht statt. Bleiacetat erzeugt zuerst eine Trübung, dann fällt ein grauweißer Niederschlag. Basisches Bleiacetat erzeugt sofort eine gelblich-weiße Fällung, die bald in Grau übergeht.

Der scharfe Stoff ist löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Gemischen dieser Lösungsmittel.

2. Andere Euphorbiamilchsäfte.

Euphorbon sollen enthalten die Milchsäfte von Euphorbia Cattimandoo W. Elliot[1]) in Ostindien; Euph. eremocorpus (E. eremophila A. Cunn)[2]) in Kalifornien; Euph. geniculata Orteg[3]) in Südamerika; Euph. Lathyris L.[4]) Südeuropa; Euph. Tirucalli L.[5]) in Ostafrika und Indien; Henke[6]) fand im Milchsafte von 21 Euphorbiaarten Euphorbon.

3. Der Milchsaft von Euphorbia Tirucalli L.

ist der Guttapercha ähnlich. Infolge seiner Schärfe greift er aber die Augen stark an. Dadurch wird sein Einsammeln sehr erschwert.

Bei der Gewinnung des Milchsaftes legen die Eingeborenen einen Ring aus Ton um den Stamm und zapfen den Baum oberhalb desselben an. Der hervorquellende Saft erstarrt von diesem Ringe aufgehalten nach 6 Stunden, rascher nach dem Aufkochen. Mit Wasser verdünnt ist der Milchsaft genießbar.

d) Lactucariumgruppe.

Zu dieser Gruppe gehört nur das Lactucarium, welches eine Sonderstellung einnimmt.

Lactucarium.

Das Lactucarium ist der eingetrocknete Milchsaft von Lactuca virosa L., der beim Verletzen der Pflanze z. B. bei dem Dekapitieren der Infloreszenzachsen oder dem Anschneiden der Stengel aus dem reichlich verzweigten Milchröhrensystem der Pflanze austritt. Es

[1]) Arch. d. Pharm. 1886, S. 749 Pharm. Journ. 1883, p. 104.
[2]) Pharm. Zeit. 1886, S. 128.
[3]) Nouv. remèdes 1888, p. 433.
[4]) Arch. d. Pharm. 1886, S. 753. Bull. of pharm. 1893.
[5]) Arch. d. Pharm. 1886, S. 751.
[6]) Über d. Milchsaft einiger Euphorbiaceen, Arch. d. Pharm. 24, S. 229.

wird in einigen Gegenden (Zell a. d. Mosel, Schottland, Waidhofen a. d. Thaya in Nieder-Österreich, Clermont Ferrand, Pultawa in Südrußland, Kanada) z. T. wohl auch von verwandten Lactucaarten bezw. Varietäten (L. altissima Bieberst., L. sativa L. var. capitata, L. canadensis und elongata) gesammelt und gelangt als deutsches, französisches, englisches, österreichisches und kanadisches Lactucarium in den Handel Der französische Thridax ist ein durch Auspressen der ganzen Pflanze und Eindicken des Saftes dargestelltes Extrakt.

Das Lactucarium enthält[1]) Oxalsäure, Mannit, Salpeter, Kautschuk (Gutta), Asparagin (?), den Bitterstoff Lactucin (Buchner), amorphes Lactucopikrin, die kristallisierte Lactucasäure und Lactucon (Lenoir) = Lactucerin (Ludwig).

Das Lactucin, von Wolf kristallinisch erhalten, von Ludwig und Kromayer zu 0.3% erhalten, besitzt nach Kromayer die Formel $C_{22}H_{18}O_7$ oder $C_{22}H_{14}O_8$. Lactucon (Lactucerin) kristallisiert gut (nach Ludwig = $C_{15}H_{24}O$, nach Flückiger und O. Schmidt = $C_{19}H_{30}O$, nach Kaßner = $C_{28}H_{44}O_2$, nach Wigman = $C_{14}H_{24}O$, nach Heße (später) = $C_{36}H_{60}O_2$). Es wurde von Heße als Essigsäureester erkannt. Er nahm anfangs an, daß es ein Gemisch von zwei Essigsäureestern sei, dem des α-Lactucerols und dem des β-Lactucocerols ($C_{18}H_{30}O$) also der Formel $C_{18}H_{29}O$ C_2H_3O entspreche, später betrachtete er es als ein wechselndes Gemisch des Di- und Monoacetylesters des Lactucerols (= $C_{36}H_{58}(OH)_2$). Sperling betrachtet jedoch das Lactucon, das er in Form farbloser geschmackloser Nadeln vom Schmelzpunkte 184° erhielt, als einheitlichen, rechtsdrehenden ($[\alpha]D = +50^0$) Körper der Formel $C_{23}H_{36}O_2$, der durch alkoholische Kalilauge in Essigsäure und Lactucol (= $C_{21}H_{33}OH$, Schmelzpunkt 154.5°) gespalten wird. Kaßner gibt dem Lactucol die Formel $C_{13}H_{19}OH$. Lactupikrin formuliert Kromayer $C_{44}H_{32}O_{21}$. Der Geruch wird von Thieme einem Kampfer zugeschrieben.

K. Dieterich[2]) fand folgende „Konstanten“:

	HZ	GVZ	GZ
Lactucarium germanic.	154—252	166.6—313.6	0—61.6
Lactucarium anglicum	50.4—225.4	75.6—238.0	7—26.6.

K. Pseudoresine.

An dieser Stelle mag der Sekrete gedacht werden, die nicht den Charakter von Harzen besitzen, sondern nur fälschlich für solche gehalten wurden.

[1]) Kromayer, Bitterstoffe Erlangen 1861, Lenoir Lieb. Ann. 60 (1846) 83. Ludwig, Arch. d. Pharm. 100 (1847) 1. 129. Heße, Lieb. Ann. 234 (1886) 245. 244 (1888) 268. Kaßner, Lieb. Ann. 238 (1887) 221. Franchimont (Wigman) Ber. d. chem. Ges. 1879. 10. Flowers, Ann. journ. of. pharm. 1879. 343. Flückiger, Pharmakognosie. Pomeranz und Sperling, Monatsh. f. Chem. XXV (1904), Chem. Centralb. 1904 2. S. 1137. Sperling, Zeitschr. Öster. Ap. Ver. 42 (1904) 249.

[2]) Analyse der Harze, S. 245.

1. Angelim pedra.

Das sogen. Angelim-pedra-„Harz“, nach Peckolt von der brasilianischen Ferreira spectabilis Allemao stammend, ist kein Harz, sondern ein stickstoffhaltiges Sekret, das sich in Rissen des Holzes findet. Das von Peckolt daraus isolierte Agelin, das 86% des Sekretes ausmacht, ist nach Gintl[1]) identisch mit Ruges Ratanhin[2]) (aus Ratanhiaextract) und nach Hiller-Bombien auch mit dem Geoffroyin (Surinamin oder Andirin) aus der Rinde von Andira inermis H. B. K. Es ist Methyltyrosin = $C_{10}H_{13}NO_3$ (Hiller-Bombien).

Peckolt[3]) berichtet von dem „Harze“, daß es bei alten Bäumen fast den ganzen Splintraum ausfülle und ein Baum oft eine Arroba liefere. Es besteht fast nur aus „Angelim“ und löst sich fast ganz in salzsäurehaltigem Wasser.

2. Balsam von Eperua falcata.

Der Balsam von Eperua falcata, welchen wir der Freundlichkeit des Herrn Prof. Dr. E. Heckel in Marseille zu verdanken hatten, stellte eine dickflüssige, braunschwarze, stark eigenartig riechende Masse dar. Ich habe ihn mit Herrn Burchhardt untersucht.[4])

Nach Angaben von Hirsch[5]), welcher einen Balsamum antarthriticum indicum untersuchte, welche von derselben Pflanze zu stammen scheint, findet sich die botanische Beschreibung von Eperua falcata bei Oken unter „Panzera“ syn. Eperua. Hirsch hatte aber offenbar einen anderen Balsam in Händen wie wir.

Hirsch schreibt:

Der Katalog der Pariser Weltausstellung 1878 sagt darüber in dem Abschnitt: Guyana, Cl. 44: Produits des exploitations et des industries forestières, Bois, Légumineuses, S. 20 folgendes:

„Eperua falcata (Aubl.) Wapa huileux ou Eperu, pois sabre, Wapa patouvé des Galibis, Wallaba des Arronagues; très grand arbre fort commun, bon pour les constructions, se fendant avec facilité et servant à faire des palissades et bordeaux, excellent pour traverses de chemin de fer, durée très longue en terre.“

---

[1]) Über einen Bestandteil des Harzes von Ferreira spectabilis Fr. Allem. Sitzb. d. Wien. Akad. 58 (1868), S. 443. Über die Bildungsweise des Angelimpedraharzes, vgl. Vogl, Pringsh. Jahrb. IX, 1873. S. 277.

[2]) Ruge, Vierteljahrschr. d. naturforsch. Ges. Zürich VI.

[3]) Catalog d. pharmakogn., pharmazeut. u. chem. Saml. aus d. brasilian. Flora zur National-Ausst. in Rio de Janeiro 1866. Herausgeg. von Allg. öster. Apoth. Ver., Wien C. Gerold.

[4]) M. Burchhardt, Über einige seltenere Sekrete, Diss. Bern 1906.

[5]) Archiv d. Pharmacie 1879, 12, S. 27. Dort ist das Detail der chem. Unters. nachzulesen. Vgl. auch Courchet, l'Eperua falcata, Ann. d. l'instit. colon Marseille XIII 1905, 123.

S. 28 ebenfalls unter Cl. 44 heißt es unter dem Titel: Matières oléagineuses, Papilionacées: „Eperua falcata. Huile de Wapa, extraite du tronc de l'arbre.“ Über das Holz schreibt Dr. Hirsch noch folgendes:

Das Wapa-Holz war im Längsschnitt mahagonibraun, im Querschnitt von vielen dunklen Jahresringen durchzogen. Im Querschnitt zeigt es viele hellrotbraune, matte, pulvrige Punkte, wahrscheinlich vom Farbstoff und den Harzzellen. Der Längsschnitt zeigt unter dem Mikroskop langgestreckte Prosenchymzellen, versetzt mit quergeteilten Zellen. Auf dem frischen Querschnitt sind kleine, halbflüssige Balsamtropfen zu sehen. Geschmack ist beim Kauen dem Guajakholz ähnlich. Bei der trockenen Destillation lieferte das Holz gasförmige, wässrige und teerartige Produkte, sehr sauer, von brenzlichem, nikotinartigem Geruch. Der Teer war braunschwarz, salbenartig.

Nach Angaben des Herrn Prof. Dr. Heckel wird der Balsam durch Einschnitte in das Holz des Baumes gewonnen.

Da uns nur wenig zur Verfügung stand, im ganzen 70.0, mußten wir uns auf eine allgemeine Untersuchung beschränken.

60.0 des Balsams wurden mit dem dreifachen Volumen Wasser in einem Kolben einige Zeit stehen gelassen. Nach ca. $^1/_2$ Tag hatten sich zwei Schichten im Kolben gebildet, indem die untere Schicht gelbbraun und kompakt war, während sich auf dieser eine bräunlichgelbe Flüssigkeit abgesondert hatte. Es hatte sich also ein Teil der im Balsam befindlichen Substanzen in Wasser gelöst. Diese Flüssigkeit wurde abgegossen und der Balsam nochmals mit Wasser versetzt. Wiederum erhielten wir eine bräunlichgelbe Flüssigkeit, die mit der ersteren vereinigt und filtriert wurde.

Mit einer Probe dieses Filtrates, welches stark sauer reagierte, wurden folgende Versuche angestellt:

Zunächst wurde eine geringe Menge auf einem Uhrglase eingedampft, wobei eine gallertartige, gelbe Masse zurückblieb, die sich in Äther nicht löste.

Ein zweiter Versuch bestand darin, daß ein Teil der ursprünglichen Flüssigkeit im Reagensrohr mit Äther versetzt wurde, wobei sich gleichfalls eine Abscheidung eines flockigen, gelben Niederschlages bemerkbar machte.

Ein dritter Versuch zeigte, daß sich die Flüssigkeit mit Alkohol mischte, nach einiger Zeit aber einen gelben, voluminösen Niederschlag absetzte, der sich in verdünnter Salzsäure löste.

Mit einer anderen Probe der Flüssigkeit wurde versucht, eine Destillation im Fraktionierkolben vorzunehmen. Die Flüssigkeit schäumte jedoch derartig, daß kein klares Destillat erhalten werden konnte.

Ein Teil der Flüssigkeit wurde erhitzt, wobei sich ein gelber Niederschlag absetzte, welcher auf einem Filter gesammelt und mit

Alkohol ausgewaschen wurde. Das ablaufende Filtrat mischte sich klar mit Wasser und gab keinerlei Fällung.

Mit dem auf diese Weise erhaltenen Niederschlag wurden Stickstoffreaktionen angestellt, welche positiv ausfielen. Der Körper lieferte sowohl die Pyrrolreaktion mit Kaliumhydroxyd erhitzt (Leiten der Dämpfe über einen mit Salzsäure befeuchteten Holzspahn [Rotfärbung]), als auch gab er die Berlinerblau-Reaktion.

Ferner wurden einige Tropfen des Balsams mit Wasser versetzt, die Lösung filtriert und zu dem Filtrat etwas frischbereitete Guajaktinktur hinzugefügt. Es trat bald eine Blaufärbung ein, was auf das Vorhandensein von Enzymen schließen ließ.

Die bräunlichgelbe Flüssigkeit, die sich beim Versetzen des Balsams mit Wasser über dem kompakten graugelben Niederschlag abgesetzt hatte, wurde mit Alkohol versetzt. Hierbei bildete sich ein gelblicher Niederschlag, der gesammelt wurde. Mit diesem Niederschlag wurden Stickstoffreaktionen vorgenommen, indem sowohl die Pyrrolreaktion als auch die Reaktion von Lassaigne ausgeführt wurden, die ein positives Resultat lieferten.

Sodann wurde der Niederschlag so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser mit Alkohol keine Fällung mehr lieferte. Das hierbei ablaufende wässerige Filtrat gab mit frisch bereiteter Guajaktinktur und Wasserstoffsuperoxyd eine Blaufärbung, was auf das Vorhandensein von Oxydasen schließen ließ.

Mit dem durch Zusatz von Alkohol erhaltenen Niederschlag wurden Lösungsversuche angestellt. Derselbe löste sich in verdünnter Salzsäure sowie in 1% Kalilauge langsam. Es wurde schließlich in $^1/_2$% Kalilauge gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt, jedoch war die reinweiße Fällung, als wir sie auf einem Filter gesammelt und getrocknet hatten, so gering, daß wir keine weiteren Versuche damit anstellen konnten.

Der Niederschlag wurde mit Wasser aufgenommen und zur Trockne eingedampft. Es blieb ein gelblicher Rückstand, welcher mit Wasser aufgenommen, beim Schütteln sehr stark schäumte. Eine Probe dieser Lösung, mit Bleiacetatlösung (1+9) versetzt, lieferte keinerlei Fällung.

Die Reaktionen auf Zucker, welche wir sowohl mit Fehlingscher Lösung als auch durch die Furfurolreaktion anstellten, lieferten ein negatives Resultat.

Das alkoholische Filtrat, welches wir beim Versetzen der bräunlichgelben Flüssigkeit mit Alkohol von dem entstandenen Niederschlag

getrennt hatten, betrug 2000 cm. Mit demselben wurden folgende Versuche angestellt:

500 ccm dieses Filtrates wurden genau neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb eine harzige, gelbbraune Masse, die nach Buttersäure roch und sich in Wasser löste. Diese Lösung wurde filtriert und wiederum zur Trockne eingedampft, wobei sich wieder die gelbbraune, schmierige, eigenartig riechende Masse absetzte. Diese Masse löste sich in Wasser unter Abscheidung von braunen Flocken. Auch diese wässerige Lösung schäumte beim Schütteln stark. Mit Bleiacetatlösung reagierte dieselbe nicht. Ebenso fielen die Zuckerreaktionen mit Fehlingscher Lösung sowohl, als auch die Furfurolreaktion negativ aus. Auch diese Lösung lieferte die typischen Stickstoffreaktionen.

Ein weiterer Versuch bestand darin, daß 500 ccm der Destillation unterworfen wurden. Zunächst ging der Alkohol über, welcher, neutralisiert und zur Trockne verdampft, einen kleinen Rückstand hinterließ, welcher mit dem bald zu erwähnenden Rückstand vereinigt wurde.

Nachdem der Alkohol überdestilliert war, wurde die im Kolben bleibende Flüssigkeit so lange mit Wasserdampf destilliert, bis das übergehende Destillat nicht mehr sauer reagierte. Das hierbei erhaltene Destillat wurde ebenfalls genau neutralisiert und zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein Rückstand, welcher mit dem soeben erwähnten Rückstand der alkoholischen Lösung vereinigt wurde. Diese beiden vereinigten Rückstände wurden hierauf mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und im Fraktionierkolben destilliert. Bei dieser Fraktionierung ging ein deutlich nach Buttersäure riechendes Destillat über. Leider war es uns nicht möglich, die Buttersäure in Form ihrer Salze definitiv nachzuweisen, doch müssen wir wohl auf Buttersäure schließen, welche, wie gesagt, durch den Geruch deutlich nachweisbar war.

Der beim Behandeln des Balsams mit Wasser sich am Boden des Gefäßes absetzende kompakte graugelbe Niederschlag, welcher an Wasser nichts mehr abgab, d. h. welcher so lange mit Wasser behandelt war, bis das überstehende Wasser mit Alkohol keine Fällung mehr gab, wurde auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Hierauf wurden Lösungsversuche mit demselben angestellt.

Eine Probe desselben mit Äther behandelt, lieferte keine Lösung; auch selbst nach längerem Kochen am Rückflußkühler trat keinerlei Lösung ein.

Eine andere Probe des Niederschlags, mit Alkohol sowohl in der Kälte als auch am Rückflußkühler längere Zeit gekocht, führte zu keiner Lösung. Auch mit Aceton sowie einem Gemisch von Alkohol und Äther behandelt, lieferte der Körper keine Lösung. Ein Versuch, den Körper in verdünnter Salzsäure zu lösen, führte zu keinem Resultat, doch bemerkten wir beim Stehen des Körpers mit dieser verdünnten Salzsäure nach zirka 24 Stunden eine violette Färbung der Säure.

Ein kleiner Versuch, den Körper in verdünnter Kalilauge zu lösen, führte zu einem befriedigenden Resultat, weshalb wir die ganze Menge desselben in $^1/_2$ % Kalilauge lösten und mit verdünnter Salzsäure ausfällten. Nach mehrmaligem Lösen in $^1/_2$ % Kalilauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure erhielten wir den Körper als ein bräunliches Pulver. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 225°. Die Stickstoffreaktionen, welche wir mit diesem Körper vornahmen nach der Methode von Lassaigne, sowie die Pyrrolreaktion führten zu einem positiven Resultat.

Der Körper wurde alsdann bei 150° getrocknet und analysiert. Die Zuckerreaktion sowohl mit Fehlingscher Lösung als auch die Furfurolreaktion lieferten kein Resultat.

Die Elementaranalyse ergab:

C = 47.17 %
H = 7.34 %
N = 12.09 %

Nach allen diesen Versuchen ist es also klar, daß der uns vorliegende Balsam von Eperua falcata kein „Oleoresin" ist, als was er auf der Etikette bezeichnet war, und auch kein Harzbalsam. Derselbe enthält weder Harz noch ätherisches Öl, sondern größtenteils stickstoffhaltige Substanzen (Eiweißkörper?) und ein Enzym. Er enthält reichliche Mengen von Stickstoff. Wegen der äußerst geringen Menge des Materials war es nicht möglich, nachzuweisen, ob die stickstoffhaltigen Körper von anderen Körpern begleitet waren, welche stickstofffrei sind. Charakteristisch ist noch, was auch durch Versuche bestätigt wurde, daß der Balsam keine Substanzen enthielt, welche in kaltem und heißem Alkohol, Aceton, Äther, oder einem Gemenge von Alkohol und Äther löslich waren.

Leider reichte das Material nicht aus, um es auf etwaige Beziehungen zum Angelim-pedraharze zu prüfen.

Außer diesem uns vorliegenden Eperua-Balsam gibt es aber offenbar noch einen anderen, der ein echter Balsam ist.[1])

[1]) Vgl. Bull. sc. pharmacol. 1906 p. 86 und Hirsch s. oben S. 1054.

3. Sarcocaulon.

„Eine der merkwürdigsten Pflanzen des Karro", schreibt mir Dr. Marloth in Capstadt gelegentlich der Einsendung von Sarcocaulon-Untersuchungsmaterial, ist die Geraniacee Sarcocaulon. Die beiden häufigeren Arten S. Burmanni und S. Patersoni besitzen eine Rinde, welche stark mit einer wachsartigen Masse imprägniert ist, sodaß die Büsche direkt angezündet werden können."

Das Material bestand aus sehr charakteristischen sogen. „Harzmänteln", die teils von den zugrunde gegangenen Stengeln abgelöst waren, teils noch die vermoderten Reste derselben enthielten. Die gelblichen oder bräunlichen, außen glatten oder querrissigen, innen den Abdruck der Stengeloberfläche zeigenden „Mäntel" umhüllen in etwa 1—2 mm dicker Schicht den ganzen Stengel ringsum. Nur die verdornten Blattstiele durchbohren den Mantel oder lassen Löcher darin zurück. Gemäß der verschiedenen Dicke der Stengel besitzen auch die „Harzmäntel" einen sehr verschiedenen, aber immer mehr oder weniger runden Querschnitt. Ich sah solche von 5 und solche von 30 mm Durchmesser.

Ich habe die Sarkokaulonmäntel mit Herrn Schulz einer vorläufigen Untersuchung unterworfen.

Ein Teil war in Petroläther löslich. Derselbe enthielt ein Fett, das bei der Hydrolyse Glyzerin lieferte und eine in Nadeln kristallisierende Fettsäure vom Schmelzpunkt 73—74°, deren Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_2$
C = 74.78	74.8%
H = 11.92	12.3%

Die Säure ist also der Palmitin- und Stearinsäure homolog und gehört wohl zur Fettsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$. Säuren dieser Formel sind: Isocetinsäure (F. 55°), Pentadekylsäure (F. 59—60°), Pentadekansäure (F. 51°), Lactarsäure (Nadeln vom Schmelzpunkt 69.5—70°).

Nach der Erschöpfung durch Petroläther nimmt siedender Alkohol einen großen Teil der Mäntel auf, die Lösung läßt aber beim Erkalten beträchtliche Mengen ausfallen.

Dieser sich beim Erkalten wieder ausscheidende Körper kann aus heißem Alkohol umkristallisiert werden. Er ergab bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	Berechnet für $C_{13}H_{24}O_2$
C = 73.35	73.58%
H = 10.66	11.32%

Der in kaltem Alkohol lösliche, beim Erkalten nicht ausfallende Körper fällt mit Wasser aus und gibt bei der Destillation mit Wasser-

67*

dampf ein wenig einer flüchtigen Substanz ab. Er löst sich in Äther. Diese Lösung läßt sich mit Sodalösung und dann auch mit Natriumhydrat ausschütteln.

Die aus den alkalischen Laugen mit Salzsäure abgeschiedene Substanz war aber nicht mehr in kaltem Alkohol löslich. Sie zeigte wachsartige Beschaffenheit.

In die alkoholische Lösung tritt auch ein in Wasser löslicher Körper, der Fehlingsche Lösung reduziert.

L. Harze unbekannter Zugehörigkeit.

Hier mögen noch einige Harze Erwähnung finden, die ich vorläufig in keine der Klassen einrangieren kann.

1. Hopfenharz.

Im Hopfenharz, dem Harze der Hopfendrüsenhaare, wurden zwei Harzsäuren gefunden,[1] die nach neueren Untersuchungen von Bamberger und Landsiedl,[2] Barth,[3] Lintner und Schnell[4]) olefinische Terpenabkömmlinge zu sein scheinen, die α-Hopfenbittersäure, das Humulon Lintners ($C_{20}H_{28}O_5$ oder $C_{20}H_{30}O_5$ Schmpkt. = 56⁰) und die β-Hopfenbittersäure oder Lupulinsäure. Die Lupulinsäure formuliert Barth $C_{25}H_{26}O_4$ — α-Lupulinsäure Schmpkt. 54—56⁰, β-Lupulinsäure Schmpkt. 84—85⁰. — Er bezeichnet sie als ungesättigte, nicht aromatische Säuren.

2. Piscidiaharz.

Das von Hart[5]) in der Wurzelrinde von Piscidia erythrina aufgefundene „Harz“ Piscidin ist neuerdings von Freer und Clover[6])

[1]) Vlaanderen, Jahresber. 1859, S. 448; Issleib, Arch. d. Pharm. 1880, S. 345; Bungener, Chem. Zentralbl. 1886, S. 627, 1891 II, S. 710; Lintner und Bungener, Zeitschr. ges. Brauwes. 1891; Greshoff, Chem. Zentralbl. 1888 I, S. 834; Heyduck, ebenda 1889 I, S. 20; H. Seyffert, ebenda 1892 I, S. 891 und 1896 I, S. 448.

[2]) Beitr. z. Chem. d. Hopfens, Zeitschr. Ges. Brauwes. 1902, Chem. Zentralbl. 1902 II, S. 745.

[3]) Zeitschr. Ges. Brauwes. 23, 1900, S. 509.

[4]) Ebenda 27 1904, S. 666; Über das Hopfenöl vgl. bes. Chapman, Proc. chem. soc. 19, p. 72; Über die Chemie d. Hopfens vgl. auch Braungart, Der Hopfen, München 1901.

[5]) Ber. d. chem. Ges. 16, 1883, S. 1503.

[6]) Amer. chem. Journ. 25, 1901, p. 390 (Chem. Centralbl. 1901); Swaters formuliert das amorphe Piscidin: $C_{15}H_{12}O_4$ (Diss. Utrecht 1896).

in mehrere Körper zerlegt worden ($C_{20}H_{22}O_7$ Schmelzpunkt 150 bis 155° und $C_{18}H_{16}O_6$ Schmelzpunkt 275°, ferner $C_{23}H_{20}O_7$ Schmelzpunkt 201° [enthält, ebenso wie $C_{22}H_{18}O_6$ Schmelzpunkt 216°, 2 OCH_3] u. and.), daneben findet sich die zweibasische aliphatische Piscidinsäure ($C_{11}H_{12}O_7 = C_9H_8O(OH)_2(COOH)_2$) Schmelzpunkt 182—185°.

3. Birkenharz.

Aus dem Harze der Birke isolierte Kosmann[1]) die Betuloretinsäure ($C_{72}H_{66}O_{10}$ resp. $C_{36}H_{66}O_5$) Schmelzpunkt 94°. Sie bildet auf jungen Trieben einen weißen Überzug. Das Betulin von Lowitz[2]) ist ein mittelst Alkohol aus der Rinde extrahiertes, aus Äther umkristallisiertes Harz, das sich sublimieren läßt. Hausmann[3]) gibt ihm die Formel $C_{36}H_{60}O_3$ und hält es für einen zweiwertigen Alkohol. Paternó und Spica[4]) erhielten daraus mit Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$.

4. Rübenharz.

Aus der Zuckerrübe erhielten Andrlik und Votoček[5]) eine kristallisierende Rübenharzsäure.

5. Andere seltenere Harze.

Über einige andere seltenere Harze unbekannter Zugehörigkeit vgl. oben S. 145; Wiesner, Rohstoffe und Bocquillon.[6]) Über einige toxische Harze vgl. Czapek, Biochemie II, S. 698. Zahlreiche „Harze" erwähnt auch Peckolt bei seinen Studien brasilianischer Nutz- und Heilpflanzen (Ber. d. pharm. Ges.).

Das Tabakharz verdient nähere Untersuchung;[7]) ebenso das interessante Clarettaharz, das Hanfharz und die Harze von Gardenia und Spermolepis (vgl. S. 1066).

---

[1]) Journ. pharm. (3) 26, p. 197 (1854).

[2]) Crells Ann. I 1788, S. 313. Das Betulin von C. J. Reichardt (Pharm. Zentralh. 1899, Nr. 39) ist etwas anderes.

[3]) Lieb. Ann. 182, 1876, S. 368. Vgl. auch Franchimont, Ber. d. chem. Ges. 12, 1879, S. 7; Wheeler, Chem. Centralbl. 1900 I, S. 353.

[4]) Journ. pharm. chim. 1878, p. 155.

[5]) Chem. Centralbl. 1898 I, S. 621.

[6]) Rés. d. colonies franç. Rép. de Pharm. 1897 Nr. 8.

[7]) Vgl. Kißling in Chem. Zeit. 1884, 1898, 1904.

Schlußbetrachtungen.

Betrachten wir die allgemeinen Ergebnisse vorstehender Untersuchungen im Zusammenhange, so tritt uns zunächst die interessante Tatsache entgegen, daß in einer ganzen großen Klasse von Harzen, die unter dem Namen der *Tannolharze* zusammengefaßt werden können (S. 28), der eigentliche Harzkörper aus einem oder mehreren *Estern* aromatischer Säuren mit Resinotannolen und Resinolen besteht. Man könnte daher diese Gruppe auch *Esterharze* oder, da ich die *Harzester* mit dem Name *Resine* bezeichne, *Resinharze* nennen. Da aber Ester auch bisweilen in den anderen Gruppen vorkommen, Tannole aber nicht, so habe ich den Namen *Tannolharze* oder *Resinotannolharze* gewählt. Die hier in Betracht fallenden Harzester sind also Verbindungen der Tannole.

Die *Resinotannole* sind gefärbte aromatische Phenole von tannoidem Charakter. Die Tabelle auf S. 1064 und 1065 gibt eine Übersicht über die bisher isolierten Körper dieser Klasse.

Betrachten wir dieselbe etwas näher, so fällt zunächst auf, daß eine ganze Reihe dieser Tannole 6 Kohlenstoffatome oder ein Mehrfaches von 6 enthält. Es sind dies im ganzen 8: das Sumaresinotannol, Siaresinotannol, Peruresinotannol, Ammoresinotannol, Galbaresinotannol, Sagaresinotannol, Asaresinotannol, Oporesinotannol. Vielleicht gehört auch das Dracoresinotannol hierher. Wenn man seine Formel verdreifacht, so lautet sie $C_{24}H_{30}O_6$ und die Formel des Panaresinotannols kann man auch schreiben $C_{17}H_{25}O_4$. Es tritt dann an die Seite des Toluresinotannols. Ganz die gleiche prozentische Zusammensetzung besitzen Galbaresinotannol und Ammoresinotannol einerseits und Siaresinotannol und Oporesinotannol andererseits. Homologe Glieder einer Reihe scheinen einerseits Toluresinotannol und Peruresinotannol (unterscheiden sich durch ein CH_2) und andererseits Erythroresinotannol und Xanthoresinotannol (unterscheiden sich durch drei CH_2) zu sein. Verdoppelt man ferner die Formel des Sagaresinotannols, so kommt man zur Formel $C_{48}H_{56}O_{10}$ und diese ist ebenfalls homolog dem Xanthoresinotannol (Differenz: 5 CH_2). Das Asaresinotannol ferner kann als ein Hexahydro-Sagaresinotannol betrachtet werden. Nur durch ein Sauerstoffatom unterscheiden sich Sumaresinotannol und Peruresinotannol und das Gleiche wäre der Fall zwischen Oporesinotannol und Sagaresinotannol, wenn wir die Formel des ersteren verdoppeln, also $C_{24}H_{28}O_6$ schreiben. Eine besondere Gruppe bilden die Aloresinotannole. Sie sind wohl sicher als untereinander verwandt

zu betrachten. Die Analysenzahlen stimmen, wenn wir vorläufig die sich ganz anders verhaltenden Aloresinotannole der Formel $C_{20}H_{18}O_6$ ausschalten, auf zwei Formeltypen: $C_{22}H_{22}O_8$ und $C_{22}H_{26}O_6$.

Diese Beziehungen könnten noch weiter ausgesponnen werden. Da aber die Körper der Tannolreihe bisher nur amorph erhalten wurden, man von ihnen Molekulargewichtsbestimmungen nur sehr schwer machen kann, auch ein Schmelzpunkt nicht zu bestimmen ist (sie sintern zusammen), so sind ihre Formeln noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt und es tragen daher alle an dieselben geknüpften Spekulationen nur provisorischen Charakter. Vielleicht sind die Tannole noch viel näher miteinander verwandt als ihre derzeitigen Formeln zu schließen erlauben. Immerhin ließ sich schon jetzt durch Acetylierung und Benzoylierung zeigen, daß sie ein oder (wenn man die Formeln vervielfachen muß) mehrere Hydroxyle enthalten, also Alkohole und zwar Phenole sind. Ferner zeigen sie alle, allerdings in einem etwas verschiedenen Grade (vgl. die Tabelle) die Eigenschaft auf Eisenchlorid, Kalipyrochromat und Bleiacetat wie Gerbstoffe zu reagieren und lassen demgemäß auch, wenn man ihre alkoholische Lösung mit konzentriertem alkoholischem Kali versetzt, einen dunklen Niederschlag fallen: das Kalitannol. Ihr prozentischer Kohlenstoffgehalt differiert relativ wenig, zwischen 63.81 (Zanaloresinotannol) und 73.43 % (Ammoresinotannol).

Alles dies deutet denn doch wohl darauf, daß wir es mit einer Klasse verwandter Körper zu tun haben.

Bei der Zinkstaubdestillation wurden aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten und die leichte Bildung von Pikrinsäure oder Trinitroresorcin bei der Behandlung mit Salpetersäure zeigt ja auch, daß die Tannole a r o m a t i s c h e A l k o h o l e sind, deren Hydroxyl oder Hydroxyle am Benzolkern sitzen. Andererseits tritt bei dieser letzteren Behandlung insofern ein Unterschied zwischen zwei Gruppen von Tannolen hervor, als die Tannole der Benzharze sehr leicht und glatt Pikrinsäure liefern, oft in fast quantitativer Ausbeute, bei den Tannolen der Umbelliferenharze dagegen die Bildung schwieriger vor sich geht resp. andere Produkte entstehen, besonders Trinitroresorcin und (beim Galbaresinotannol) Kamphersäure und Kamphoronsäure. Diese letztere Reaktion ist besonders deshalb interessant, weil sie eine Brücke zu den Terpenen hinüber schlägt (vgl. die Hypothese auf S. 724).

Die Oxydation mittelst schmelzenden Kalis wird hier weiteren Aufschluß geben. Sie ist erst bei einigen durchgeführt, hat aber auch hier insofern einen Unterschied zwischen den Tannolen der Benzharze und denen der Umbelliferenharze aufgedeckt, als beim Sumaresino-

Resinotanno

Gefärbte Harzalkohole, kristallinisch nicht zu erhalten, von ausgesprochene

Name	Vorkommen	Gefunden C (Mittel)	Gefunden H (Mittel)	Berechnete Formel	$FeCl_3$
Sumaresinotannol . (Benzoresinotannol)	in Sumatrabenzoë (als Zimtsäureester)	72.24	7.08	$C_{18}H_{20}O_4$ ($C_{18}H_{19}O_3OH$)	braunschwarze Fällung
Siaresinotannol . .	in Siambenzoë (als Benzoesäureester)	70.01	6.91	$C_{12}H_{14}O_3$ ($C_{12}H_{14}O_2OH$)	dunklere Färbu
Peruresinotannol .	im Perubalsam (als Zimtsäureester)	68.45	6.28	$C_{18}H_{20}O_5$ ($C_{18}H_{19}O_4OH$)	rotbraune Fällung
Toluresinotannol. .	im Tolubalsam (als Zimtsäureester)	67.54	5.92	$C_{17}H_{18}O_5$	braunschwarze Fällung
Xanthoresinotannol	im gelben Acaroid (als Paracumarsäure- und Zimtsäureester)	71.79	6.19	$C_{43}H_{46}O_{10}$ ($C_{43}H_{45}O_9OH$)	schwarzbraune Färbung
Erythroresinotannol	im roten Acaroid (als Paracumsäure-ester)	70.84	5.84	$C_{40}H_{40}O_{10}$ ($C_{40}H_{39}O_9 \cdot OH$)	schwarzbraune Färbung
Dracoresinotannol .	im Palmendrachenblut (als Benzoësäure- und Benzoylessigsäure- [bez. Phenyl-β-mono-oxy-acrylsäure-]ester)	70.28	6.73	$C_8H_{10}O_2$ ($C_8H_9O \cdot OH$)	braunschwarze Fällung
Barbaloresinotannol	in Barbadosaloë (als Zimtsäureester)	68.35 68.30	6.94 6.95	$C_{22}H_{26}O_6$ ($C_{22}H_{24}O_4(OH)_2$)	schwarzbraune Fällung
Curaloresinotannol .	in Curaçaoaloë (als Zimtsäureester)	68.22	6.71	$C_{22}H_{26}O_6$	schwarzbraune Fällung
Cap- (u. Uganda-) . Aloresinotannol	Cap- (und Ugandaaloë) (als Paracumarsäure-ester)	63.93	5.49	$C_{22}H_{22}O_8$	schwarzbraune Fällung
Zanaloresinotannol .	Zanzibaraloë (als Paracumarsäure-ester)	63.81	5.77	$C_{22}H_{22}O_8$	schwarzbraune Fällung
Nataloresinotannol .	Natalaloë (als Paracumarsäure-ester)	64.37	5.72	$C_{22}H_{22}O_8$	—
Feroaloresinotannol	in „Ferox"-Aloë	68.06	4.94	$C_{20}H_{18}O_6$	schwarzbraune Fällung
Jafaloresinotannol .	in Jaferabadaloë	67.50	5.24	$C_{20}H_{18}O_6$	—
Ammoresinotannol .	im Ammoniacum (als Salicylsäureester)	73.25	9.77	$C_{18}H_{30}O_3$ ($C_{18}H_{29}O_2(OH)$)	rotbraune Fällung
Galbaresinotannol .	im Galbanum (als Umbelliferonäther)	73.43	9.99	$C_{18}H_{30}O_3$ ($C_{18}H_{29}O_2OH$)	dunkelbraune Färbung
Sagaresinotannol .	im Sagapen (als Umbelliferonäther)	72.62	7.10	$C_{24}H_{28}O_5$ ($C_{24}H_{27}O_4OH$)	dunkelbraune Fällung
Asaresinotannol . .	in Asa foetida (als Ferulasäureester)	71.69	8.65	$C_{24}H_{34}O_5$ ($C_{24}H_{33}O_4OH$)	braune Fällung
Oporesinotannol . .	im Umbelliferen-Opopanax (als Ferulasäureester)	69.83	6.83	$C_{12}H_{14}O_3$ ($C_{12}H_{13}O_2OH$)	grünlichschwarz Färbung dann Fällung
Panaresinotannol .	im Burseraceen-Opopanax (frei)	69.72	8.75	$C_{34}H_{50}O_8$	Fällung
Pinoresinotannol .	im Überwallungsharze der Fichte (als Abietinsäure- und Paracumarsäureester)	70.20	6.64	$C_{32}H_{36}O_8$ ($C_{30}H_{30}O_6(OCH_3)_2$) (Bamberger)	braunschwarze Fällung

(Tannole).

Gerbstoffcharakter, Schmp. nicht zu bestimmen, sintern zusammen.

Bleiacetat	$K_2Cr_2O_7$	Oxydation mit HNO_3	Zinkstaub-Destillation	Die verd. alkoh. Lös. mit konz. alkol. KOH versetzt	Kalischmelze
hellbraune Fällung	rotbraune Fällung	Pikrinsäure	—	braun gefällt	Fettsäure, Protocatechus. (Phenol)
gelbe Fällung	rotbraune Färbung	Pikrinsäure	—	heller Niederschlag	—
schmutziggelbe Fällung	braungelbe Fällung	(Oxalsäure) Pikrinsäure	—	braun gefällt	—
hellbraune Fällung	rotbraune Fällung	(Oxalsäure) Pikrinsäure	Phenol., aromat. Kohlenwasserstoffe, Naphtalin	tiefschwarze Fällung	Essigsäure, (Baldriansäure), Protocatechus.
bräunliche Fällung	rotbraune Färbung	glatt Pikrinsäure	Phenol, Benzol, Toluol, Naphtalin	dunkelbraune Fällung	—
bräunliche Fällung	rotbraune Färbung	glatt Pikrinsäure	Phenol, Benzol, (Naphtalin?)	dunkelbraune Fällung	—
hellbraune Fällung	rotbraune Fällung	Pikrinsäure	trockene Destillation lieferte: Benzol, Toluol, Styrol, Phenylacetylen(Kreosot)	braune Fällung	—
—	gelbbrauner Niederschlag	—	—	—	—
—	gelbbrauner Niederschlag	Oxalsäure u. Pikrinsäure	—	—	
graubrauner Niederschl.	brauner Niederschlag	—	—		
—	gelbbrauner Niederschlag	Oxalsäure u. Pikrinsäure			
—	—	Oxalsäure u. Pikrinsäure			
graubrauner Niederschl.	brauner Niederschlag	Chrysaminsäure	—		
—	—	Pikrinsäure Oxalsäure Chrysaminsäure	—		
chokoladenbraune Fällung	dunklere Färbung	Trinitroresorcin	—	in konz. Lösung Niederschlag	Resorcin
—	dunklere Färbung dann Fällung	Camphersäure Camphoronsäure	—	—	—
—	braune Fällung. nach einiger Zeit	Trinitroresorcin	—	braunrote Fällung	—
braune Fällung	gelbbraune Fällung	Pikrinsäure	—	in konz. Lösung dunkle Fällung	—
hellbraune Fällung	Fällung	(Oxalsäure) Pikrinsäure	—	—	—
	Fällung	Pikrinsäure	—	—	—
hellbraune Fällung	rotbraune Fällung		—	—	

tannol und dem Toluresinotannol Protocatechusäure, beim Ammoresinotannol aber Resorcin bei der Kalischmelze erhalten wurde. Es wird weiter zu untersuchen sein, ob dieser Unterschied bei allen hervortritt. Stets wurden bei der Kalischmelze auch niedere Fettsäuren erhalten.

Die Tannole sind schwer rein darzustellen, besonders ist die vollständige Verseifung ihrer Ester, die in den Harzen vorkommen und die bei den Benzharzen und Umbelliferenharzen die Hauptmasse des Harzkörpers bilden, eine oft sehr langwierige Operation. Wir haben die Tannole stets erst dann der Analyse und den weiteren Reaktionen unterworfen, wenn wir sicher waren, daß die Verseifung vollendet war. Dadurch wurde es möglich, die Ergebnisse der Hlasiwetzschen Kalischmelzen zu interpretieren und zu ermitteln, welche der von diesem gefundenen Körper auf Rechnung der Harzester bildenden Säuren und welche auf die der Tannole zu setzen sind. Es zeigte sich, daß die Mehrzahl der Produkte der Kalischmelze der ganzen Harze Umsetzungsprodukte der harzesterbildenden Säuren sind. Umgekehrt ließ sich feststellen, daß die bei der Behandlung vieler Harze mit Salpetersäure auftretende Pikrinsäure, Styphninsäure, Kampher- und Kamphoronsäure jedenfalls vorwiegend aus den harzesterbildenden Tannolen stammen, denn einige Tannole, z. B. das Sumaresinotannol und das Xantho- und Erythroresinotannol liefern glatt Pikrinsäure.

Die Tannolester (Tannolresine) zeigen die übereinstimmende interessante Eigenschaft geschmolzen sich in glänzende Fäden ausziehen zu lassen.

Der Nachweis von Körpern mit Gerbstoffreaktion in einer großen Anzahl von Harzen wirft nun von Neuem die Frage auf, ob nicht viele Harze in der Tat zu den Gerbstoffen der Pflanzen in Beziehung stehen resp. aus diesen entstehen. Schon oft sind ja die Gerbstoffe zu den Harzen in Beziehung gebracht worden — so von Wiesner, Hlasiwetz, Dippel, Hanstein, Franchimont, neuerdings von Heckel und Schlagdenhauffen[1]) —, ohne daß es jedoch bisher möglich war, etwas anderes als Vermutungen über diese Beziehungen auszusprechen. Nunmehr dürfte diese Hypothese eine wirkliche Stütze gefunden haben. Die Resinotannole (siehe Tabelle auf S. 1064) sind

[1]) Compt. rend. 114 (1892). p. 1291 (auch Chem. Centralbl. 1892, II. S. 530). Diese Autoren glauben in den Harzen von Gardenia und Spermolepis gummifera Übergangsglieder zwischen den Gerbstoffen und Harzen gefunden zu haben. Das Gardeniaharz z. B. löst sich wie ein Harz, gibt aber die Gerbstoffreaktionen und hat die gleiche Zusammensetzung wie die Chinagerbsäure.

aber z. T. sehr erheblich kohlenstoffreicher als die Gerbstoffe, denn es hat z. B. Chinovagerbsäure 52.01, Eichengerbstoff 53.85, Kaffeegerbsäure 56.75, Tannin 52.42 % C.

Aromatische harzesterbildende Säuren.

Gruppe	Die Säure	Der Harzester (Das Resin)	Vorkommen	ob daneben auch frei
Benzoësäure-Gruppe	Benzoësäure $C_6H_5 . COOH$	Benzoësäure-Benzoresinolester	in Siambenzoë	auch frei
	"	Benzoësäure-Siaresinotannolester	in Siambenzoë	do.
	"	Benzoësäure-Dracoresinotannolester	im Palmendrachenblut u. im Socotrinischen Sanguis draconis	nicht frei
	Benzoylessigsäure	Benzoylessigsäure-Dracoresinotannolester	im Palmendrachenblut (?)	do.
	Salicylsäure	Salicylsäure-Ammoresinotannolester	im Ammoniacum	auch frei
Zimtsäure-Gruppe	Zimtsäure $C_6H_5 . CH = CH . COOH$	Zimtsäure-Storesinolester	im Styrax	do.
	"	Zimtsäure-Benzoresinolester	in Sumatrabenzoë	do.
	"	Zimtsäure-Sumaresinotannolester	in Sumatrabenzoë	do.
	"	Zimtsäure-Xanthoresinotannolester	im gelben Acaroid	do.
	"	Zimtsäure-Barbaloresinotannolester	in Barbadosaloë	nicht frei
	"	Zimtsäure-Curaloresinotannolester	in Curaçaoaloë	do.
	"	Zimtsäure-Peruresinotannolester	im Perubalsam	auch frei
	"	Zimtsäure-Toluresinotannolester	im Tolubalsam	do.
	"	Zimtsäure-α-Sumaresinol(Lupeol-)ester	im Alban der Guttapercha	nicht frei
	Phenyl-β-Monooxyacrylsäure $C_6H_5C(OH) = CH \cdot COOH$	Phenyl-β-Monooxyacrylsäure-Dracoresinotannolester	im Palmendrachenblut (?)	do.
	Paracumarsäure $C_6H_5<^{CH=CH \cdot COOH\ (1)}_{OH\ (4)}$	Paracumarsäure-Erythroresinotannolester	im roten Acaroid	auch frei
	"	Paracumarsäure-Xanthoresinotannolester	im gelben Acaroid	do.
	"	Paracumarsäure-Cap-(Uganda-)aloresinotannolester	in Cap-(Uganda-) Aloë	nicht frei

Gruppe	Die Säure	Der Harzester (Das Resin)	Vorkommen	ob daneben nicht frei
Zimtsäure-Gruppe	Paracumarsäure $C_6H_5<{CH=CH \cdot COOH(1) \atop OH(4)}$	Paracumarsäure-Zanaloresinotannolester	in Zanzibaraloë	do.
	"	Paracumarsäure-Nataloresinotannolester	in Natalaloë	do.
	"	Paracumarsäure-Pinoresinolester (M. Bamberger)	im Überwallungsharze d. Fichte (Picea vulgaris Link)	—
	Kaffeesäure C_6H_3—CH=CH·COOH(1), —OH(3), —OH(4)	Kaffeesäure-Pinoresinolester (M. Bamberger)	im Überwallungsharze d. Schwarzföhre (Pinus Laricio Poir.)	auch frei
	Ferulasäure C_6H_3—CH=CH·COOH(1), —OCH_3(3), —OH(4)	Ferulasäure-Pinoresinolester (M. Bamberger)	do.	do.
	"	als Asaresinotannolester	in der Asa foetida	do.
	"	als Oporesinotannolester	in dem Umbelliferen-Opopanax	do.
	Umbelliferon C_6H_3—CH = CH · CO(1), ——O(2), —OH(4)	Umbelliferon-Galbaresinotannoläther	im Galbanum	do.
	"	als Sagaresinotannoläther	im Sagapen	do.

Wie die Tannole unter sich Beziehungen erkennen lassen, so zeigen nun merkwürdigerweise auch die mit ihnen gepaarten aromatischen Säuren solche Beziehungen untereinander. Die vorstehende Tabelle (S. 1067) gibt eine Übersicht über die seither isolierten harzesterbildenden aromatischen Säuren.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß es zwei Gruppen von aromatischen Säuren sind, die durch Verseifung von Harzestern erhalten wurden. Die eine Gruppe wird von der Benzoësäure eingeleitet und ihre Glieder leiten sich von dieser ab, die andere Gruppe wird von der Zimtsäure eingeleitet und ihre Glieder sind Zimtsäurederivate. Nur in einem Falle ist es ein inneres Säureanhydrid, welches sich mit einem Tannole ätherbildend paart: im Galbanum nämlich findet sich ein Äther des Umbelliferons — sonst sind es überall echte Säuren und echte Ester, die in den Harzen dieser Klasse vorkommen.

Bemerkenswert scheint es ferner, daß neben dem Ester auch meist die esterbildende aromatische Säure und oft auch freies Tannol vorkommt. Wir dürfen dies wohl dahin deuten, daß das primäre der Ester ist, daß derselbe aber eine nachträgliche partielle Verseifung erlitten hat.

Die interessante Tatsache, daß Zimtsäure esterbildend auch in Guttaperchaharzen auftritt hat van Romburgh aufgefunden.

Außer den in der Tabelle aufgeführten aromatischen Säuren sind verhältnismäßig selten auch andere Säuren esterbildend in Harzen beobachtet worden. So die Bernsteinsäure (im Bernstein), die Abietinsäure (im Überwallungsharze der Fichte nach M. Bamberger), die Aleuritinsäure (im Stocklack) die Essigsäure (bei Guttaperchaharzen nach van Romburgh). Wohl aber treten auch noch andere Harzalkohole harzesterbildend auf.

Die im Gegensatz zu den Resinotannolen farblosen und keine Gerbstoffreaktion gebenden Harzalkohole habe ich Resinole genannt. In der nachstehend (S. 1070) mitgeteilten Tabelle sind dieselben zusammengestellt.

Diese Resinole oder Harzalkohole finden sich in den Harzen aber keineswegs nur in der Form von Estern (Resinolresinen), sondern sind auch oft im freien Zustande und bisweilen sogar nur in diesem darin beobachtet worden. Aber nur in der Klasse der Resinolharze bedingen sie ausschließlich den Charakter des Harzes, meist treten sie gegen die anderen Bestandteile zurück. Sie tragen meist auch den Charakter von Phenolen, sind für gewöhnlich farblos und kristallisationsfähig und daher einem eingehenderen Studium besser zugänglich wie die Resinotannole. Einige wie z. B. Amyrin und Gurjuresinol sind in Alkalien, auch den Hydraten der Alkalien, unlöslich, zeigen also gewissermaßen Resencharakter.

Auch bei ihnen lassen sich Beziehungen auffinden. Bemerkenswert erscheint es zunächst, daß das Benzoresinol, das Storesinol, Styresinol und Honduroresinol einerseits sowie andererseits das Metacholestol (nach Mach) die gleiche prozentische Zusammensetzung besitzen. Auch die drei Säuren des Guajakharzes, die ich nach meiner Terminologie ebenfalls als Resinole bezeichne (siehe die Tabelle), zeigen Beziehungen unter einander, wie das Pinoresinol zum Lariciresinol und wenn dem Euphorbon, das ich freilich zunächst nur mit einem Fragezeichen zu den Resinolen stelle, die Formel $C_{30}H_{48}O$ zukommt, so würde es zu den Amyrinen ($C_{30}H_{50}O$) in nahe Beziehungen

treten. Auch zwischen dem Succinoresinol einerseits und dem Benzoresinol, Storesinol, Metacholestol und Euphorbon dürften Beziehungen bestehen. Hier werden weitere Untersuchungen noch vieles aufklären und gar manche Beziehungen aufdecken. Bei den Amyrinen, den bestuntersuchten Gliedern der Resinolreihe, ist z. B. schon jetzt durch Vesterbergs Studien eine Beziehung zu den Terpenen nachgewiesen. Man kann dieselben als Triterpenalkohole betrachten, abgeleitet vom Triterpen $C_{30}H_{48}$. In der Tat gelang es Vesterberg, durch Phosporpentachlorid aus den Amyrinen Terpene, von ihm Amyrilene genannt, der Formel $C_{30}H_{48}$ darzustellen. Sehr interessant ist der von van Romburgh geführte Nachweis, daß Amyrin auch in Guttaperchaharzen esterbildend auftritt.

Resinole.

Farblose, meist kristallinische Harzalkohole (enthalten OH), Harzester, bildend oder frei.

Name	Vorkommen in	Gefunden in Prozenten C	Gefunden in Prozenten H	Berechnete Formel	Schmelzpunkt (unkorr.) Grad
Benzoresinol	Sumatrabenzoë (als Zimtsäureester)	76.50	10.60	$C_{16}H_{26}O_2$ ($C_{16}H_{25}O \cdot OH$)	272—274
„	Siambenzoë (als Benzoësäureester)	76.20	10.20	„	272—274
Storesinol	orient. Styrax (als Zimtsäureester)	76.63	10.04	$C_{16}H_{26}O_2$ ($C_{16}H_{25}O \cdot OH$)	156—161
Styresinol	Sweet gum	76.86	10.32	$C_{16}H_{26}O_2$	161—162
Honduroresinol	Hondurasbalsam	76.21	10.25	$C_{16}H_{26}O_2$	160—165
Myroxol	Harz der Früchte von Myroxylon Pereirae	70.73	8.80	$C_{46}H_{68}O_{10}$	—
Gurjuresinol[1])	Gurjunbalsam	81.11	11.99	$C_{15}H_{25}(OH)$	131—132
Gurjuturboresinol[2])	Balsam von Dipterocarp. turbinat	79.33	9.93	$C_{20}H_{30}O_2$	126—129
Metacholestol	?	?	?	$C_{15}H_{23}(OH)$ (Mach)	—
Pinoresinol	Überwallungsharz der Schwarzföhre (Pinus Laricio) und Fichte (Pinus Abies)	66.06	5.81	$C_{19}H_{20}O_6$ ($C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$ M. Bamberger)	122
Lariciresinol	Überwallungsharz der Lärche (Larix decidua)	65.91	6.48	$C_{16}H_{19}O_5$ ($C_{14}H_{10}(OCH_3)_2(OH)_3$ M. Bamberger)	164
Succinoresinol	Succinit-Bernstein (als Bernsteinsäureester)	80.46	11.02	$(C_{12}H_{20}O)n$	275
Guajakharzsäure (Guajakresinol)	Guajakharz	73.00	7.49	$C_{20}H_{24}O_4$ (Döbner und Lücker) ($C_{20}H_{23}O_3 \cdot OH$ nach Herzig: $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OH)_2$	86

[1]) Identisch mit Hirschsohns Neutralkörper, Ketos Copaivasäure des Handels und wohl auch Machs Metacholestol.

[2]) Identisch mit Brix Copaivasäure und Trommsdorffs Metacopaivasäure.

Name	Vorkommen in	Gefunden in Prozenten C	H	Berechnete Formel	Schmelzpunkt (unkorr.) Grad
Guajakonsäure . . (Guajakonresinol)	Guajakharz	69.72	6.88	$C_{20}H_{24}O_5$ (Döbner und Lücker) ($C_{20}H_{22}O_3(OH)_2$) Nach Richter: α-Guajaconsäure $= C_{22}H_{24}O_6$ oder $C_{22}H_{26}O_6$ β-Guajaconsäure $= C_{21}H_{26}O_5$	74—76
Guajacinsäure [1] . . (Guajacinresinol)	„	64.57	5.85	$C_{21}H_{22}O_7$ (Döbner und Lücker) ($C_{21}H_{19}O_4(OH)_3$)	200
Chironol	Destillationsrückstand des Burseraceen-Opopanax	84.04	11.89	$C_{28}H_{48}O$ [$C_{28}H_{47}(OH)$]	176
α-Amyrin	Manilaelemi, Yucatanelemi, Afrikan. Elemi, Almessega E., Carana E., Caricarielemi, Mauritiuselemi, Ostafrikan. Tacamahac, Bourbon-T.,(Marienbalsam). Philippinen-T., Guyana-T. (von Myrodendron amplexicaule), Gommartharz v. Bursera gummifera, T. von Calophyllum T., T. von Elaphrium tomentos.	84.38 84.80 84.36 84.70 84.59	11.66 11.79 11.65 11.89 11.61	$C_{30}H_{49}OH$	181
β-Amyrin	wie α-Amyrin	84.42 84.70 84.36 84.39 84.31	11.52 11.67 11.67 11.59 11.40	$C_{30}H_{49}OH$ —	192
α-Guinafluavilo-resinol	Guinea-Guttapercha	80.43	12.36	$C_{28}H_{48}O_2$ [3]	136
β-Guinafluavilo-resinol	„	—	—	—	143
β-Guinalbaresinol .	„	—	—	—	107
γ-Guinalbaresinol .	„	83.84	11.87	$C_{26}H_{44}O$	168
α-Sumalbaresinol .	Sumatra-Guttapercha	84.38	11.37	$C_{50}H_{80}O_2$ [4] oder $C_{30}H_{50}O$	207
β-Sumalbaresinol .	„	84.20	11.27	$C_{50}H_{80}O_2$ [4]	151
γ-Sumalbaresinol .	„	83.55	11.23	$C_{40}H_{64}O_2$	171
	Handelsguttapercha	84.00	11.15	$C_{30}H_{50}O$ [4]	150
Euphorbon [2] . . .	Euphorbium	84.63	11.53	$C_{30}H_{48}O$ (oder $C_{30}H_{50}O$)	115—116

[1]) Dieses braune Resinol gehört vielleicht eher zu den Tannolen. Die Lösung wird mit $FeCl_3$ blaugrün.

[2]) Obwohl das Euphorbon nicht acetylierbar war, stelle ich es doch hierher, da seine Verbrennungszahlen nahe Beziehungen zum Amyrin zeigen.

[3]) Die Substanz scheint mit Amyrin verwandt.

[4]) Die Verbrennungszahlen deuten auf nahe Verwandtschaft mit dem Amyrin.

Amyrin $= C_{30}H_{50}O$ verlangt

$C = 84.51\%$

$H = 11.74\%$

Andererseits sind Beziehungen zu den Phytosterinen (Cholesterinen) bei den Resinolen aufgefunden worden. So verhalten sich die Amyrine, Benzoresinol, Storesinol, Styresinol, Honduroresinol, Chironol, Succinoabietol, Lariciresinol, Pinoresinol und Metacholestol gegenüber der Salkowski-Hesseschen Reaktion ähnlich wie Phytosterin (vgl. den Anhang). Ganz gleich wie beim Phytosterin verläuft bei keinem von ihnen die Reaktion, denn ganz gleich würde sie nur sein, wenn über der stark fluoreszierenden gelbrötlichen Schwefelsäure kirschrotes Chloroform stände (vgl. die Tabellen S. 1085 ff.). Bei der Liebermannschen Cholestolreaktion treten ebenfalls Ähnlichkeiten hervor, so beim Storesinol, Benzoresinol, den Amyrinen, dem Chironol, dem Pinoresinol, dem Metacholestol, aber wie aus der Tabelle auf S. 1082 ersichtlich, treten auch hier Verschiedenheiten hervor. Ganz wie beim Phytosterin tritt bei keinem dieser Körper die Reaktion ein, d. h. keiner wird erst rot, dann violett, dann blau und endlich stumpf grün, immerhin werden viele dabei kirschrot und dann violett.

Ich möchte daher dieser Reaktion nicht gar zu viel Wert beilegen. Denn es ist bekannt, daß das Isocholesterin E. Schulzes, das doch sicher mit dem Cholesterin nahe verwandt ist, die Cholesterinreaktionen nicht, oder doch in ganz anderer Weise gibt.

Übrigens sind auch anderwärts in Pflanzen und Pflanzenprodukten Alkohole aufgefunden worden, die ähnlich wie Phytosterin reagieren, so Hesses Cynanchol, das Quebrachol, Cupreol, Cinchol, Lactucerol, und ein aus der Coca isolierter Alkohol, Gintls Urson, Likierniks Lupeol, Thoms Onocol, Seiferts Vitin, Goldschmieds Gentiol und Liebermanns Cholestol (Oxychinoterpen), sowie die Chinovasäure und Brenzchinovasäure, ferner der Sycocerylalkohol, das Hydrocarotin, Cerosin, der Illicylalkohol, Mokylalkohol u. a.[1])

Die Beziehungen andererseits, die zwischen den Phytosterinen und den Terpenen bestehen, auf welche Beziehungen s. Z. Liebermann und Walitzky hinwiesen, haben durch das Auffinden derartiger Beziehungen auch beim Cholestol, dem Liebermann ja geradezu den Namen Oxychinoterpen gab, noch an Interesse gewonnen. Es wird nun Aufgabe weiterer Unsersuchungen sein, auch die Resinole in dieser Richtung zu studieren. Daß dieselben Beziehungen zu den Terpenen zeigen, erscheint mir schon jetzt sehr wahrscheinlich, beim Amyrin sind diese Beziehungen (vgl. oben) ja bereits aufgedeckt. Über die neueren Untersuchungen über das Cholesterin vgl. S. 722.

[1]) Vgl. auch die Tabelle in Vesterbergs Akademisk Afhandling, Upsala 1880.

Resinolsäuren.

Farblose krist. (oder amorphe) Harzsäuren, meist frei (aber auch — wennschon selten — in Esterbindung). Enthalten bisweilen Hydroxyl und Carboxyl (Oxysäuren), meist aber wohl nur Carboxyl (wenigstens die mit 2 O im Molekül), sind also einbasisch, ihre Lösungen reagieren sauer. Sie lösen sich in Ammonkarbonat- oder Sodalösung oder beiden.

Name	Vorkommen im	Gefunden in Prozenten C	Gefunden in Prozenten H	Berechnete Formel	Schmelzpunkt (unkorr.) Grad
Mancopalensäure .	Manila-Copal	67.80	9.71	$C_8H_{14}O_2$	100—105
Mancopalinsäure .	„	68.44	8.37	$C_8H_{12}O_2$	175
α-Mancopalolsäure .	„	70.35	10.63	$C_{10}H_{18}O_2$	85—90
β-Mancopalolsäure .	„	70.39	10.46	$C_{10}H_{18}O_2$	83—88
Kaurinsäure . . .	Kauri-Copal	71.95	9.25	$C_{10}H_{16}O_2$	192
Laricopinonsäure .	Lärchenterpentin	72.28	8.43	$C_{20}H_{28}O_4$	97
Picipimarinsäure .	Juraterpentin	73.50	10.25	$C_{12}H_{20}O_2$	130—135
α-Kaurolsäure . .	Kauri-Copal	73.41	10.14	$C_{12}H_{20}O_2$	81—83
β-Kaurolsäure . .	„	73.27	10.11	$C_{12}H_{20}O_2$	85—87
Podocarpinsäure .	Harz von Podocarpus cupressina var. imbricata Blume	74.26	8.16	$C_{17}H_{22}O_3$ ($C_6H_2 \cdot OH \cdot COOH \cdot CH_3 \cdot C_9H_{15}$) (Oudemans)	187—188
Abieninsäure . . .	Straßburger Terpentin	74.94	9.25	$C_{13}H_{20}O_2$	114—115
Beljiabieninsäure .	Russ. weißes Pech	75.00	9.32	$C_{13}H_{20}O_2$	113—115
Piceapimarinsäure .	Juraterpentin	75.13	9.38	$C_{13}H_{20}O_2$	130—132
Palabieninsäure . .	Pinus palustris-Harz	75.30	9.34	$C_{13}H_{20}O_2$	110
β-Silvinolsäure . .	Pinus silvestris-Harz	75.01	10.90	$C_{14}H_{24}O_2$	unter 100
Halepopininsäure .	Pinus halepensis-Harz	75.69	9.46	$C_{14}H_{22}O_2$ od. $C_{20}H_{30}O_3$ [1])	70—72
α-Silvinolsäure . .	Pinus silvestris-Harz	75.82	10.97	$C_{15}H_{26}O_2$	unter 100
Pimarinsäure . . .	Bordeauxterpentin	75.77	10.02	$C_{14}H_{22}O_2$	118—119
Halepopinitolsäure .	Pinus halepensis-Harz	76.16	9.88	$C_{15}H_{24}O_2$	78—80
Japopininsäure . .	Pinus Thunbergi-Harz	76.02	10.14	$C_{15}H_{24}O_2$ oder $C_{14}H_{22}C_2$	155
Dammarolsäure . .	Dipterocarpeen-Dammar	76.42	9.24	$C_{56}H_{80}O_8$ ($C_{54}H_{77}O_3OH(COOH)_2$ od. $C_{55}H_{78}O_5OH \cdot COOH$)	—
Silveolsäure . . .	Pinus silvestris-Harz	76.17	9.28	$C_{14}H_{20}O_2$	138
Laricopininsäure .	Österreich. Terpentin	76.36	9.09	$C_{14}H_{20}O_2$	75—80
Japopinitolsäure .	Pinus Thunbergi-Harz	76.27	9.12	$C_{14}H_{20}O_2$	80
Boswellinsäure . .	Olibanum	76.98	10.02	$C_{32}H_{52}O_4$ ($C_{31}H_{51}O_2(COOH)$)	150
β-Abietinolsäure .	Straßburger Terpentin	77.15	9.44	$C_{16}H_{24}O_2$	93—94
α-Abietinolsäure .	„	77.34	9.55	$C_{16}H_{24}O_2$	95—96
Halepopinolsäure .	Pinus halepensis-Harz	77.55	10.11	$C_{16}H_{24}O_2$	148
Canadinsäure . . .	Canadabalsam	77.33	11.95	$C_{19}H_{34}O_2$	135—136
α-Palabietinolsäure	Pinus palustris-Harz	77.42	9.59	$C_{16}H_{24}O_2$	90—95
β-Palabietinolsäure	„	77.22	9.53	$C_{16}H_{24}O_2$	90—95
α-Beljiabietinolsäure	Russ. weißes Pech	77.69	9.83	$C_{16}H_{24}O_2$	95—96
β-Beljiabietinolsäure	„	77.67	9.85	$C_{16}H_{24}O_2$	95—96
Japopinolsäure . .	Pinus Thunbergi-Harz	77.73	10.13	$C_{17}H_{26}O_2$	153
α-Picipimarolsäure .	Piceaharz	78.23	10.38	$C_{18}H_{28}O_2$	95—96
β-Picipimarolsäure .	„	78.56	10.30	$C_{18}H_{28}O_2$	93—94
α-Canadinolsäure .	Canadabalsam	78.55	10.59	$C_{19}H_{30}O_2$	95
β-Canadinolsäure .	„	78.64	10.59	$C_{19}H_{30}O_2$	95
α-Larinolsäure . .	Lärchenterpentin	78.90	9.72	$C_{18}H_{26}O_2$	80—81
β-Larinolsäure . .	„	78.67	9.68	$C_{18}H_{26}O_2$	85—86
α-Pimarolsäure . .	Bordeauxterpentin	78.73	9.65	$C_{18}H_{26}O_2$	90—91

[1]) Auf die Titration stimmt die Formel $C_{20}H_{30}O_3$ besser.

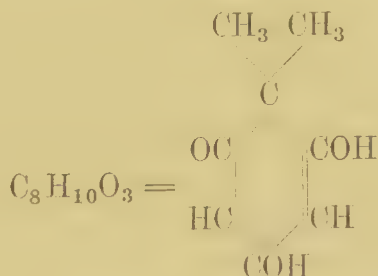
Name	Vorkommen im	Gefunden in Prozenten		Berechnete Formel	Schmelzpunkt Grad
		C	H		
β-Pimarolsäure . .	Bordeauxterpentin	78.81	9.57	$C_{18}H_{26}O_2$	89—96
Abietinsäure . . .	Amerikan. Kolophonium, als Pinoresinolester auch im Überwallungsharze der Fichte (M. Bamberger)	78.97	9.84	$C_{19}H_{28}O_2$ (Mach) oder $C_{20}H_{30}O_2$	153—154
α-Abietinsäure . .	Amerikan. Kolophonium	78.86	9.62	$C_{19}H_{28}O_2$	155
β-Abietinsäure . .	„	78.95	9.54	$C_{19}H_{28}O_2$	158
γ-Abietinsäure . .	„	79.05	9.77	$C_{19}H_{28}O_2$ oder	153—154
Beljiabietinsäure .	Russ. weißes Pech	79.26	9.83	$C_{19}H_{28}O_2$ $C_{20}H_{30}O_2$	153—154
Palabietinsäure . .	Pinus palustris-Harz	79.10	9.89	$C_{19}H_{28}O_2$	153—154
Canadolsäure . . .	Canadabalsam	79.22	9.74	$C_{19}H_{28}O_2$	143—145
Laricinolsäure . .	Lärchenterpentin	79.35	9.74	$C_{20}H_{30}O_2$	147—148
Pimarsäure	Bordeauxterpentin	79.43	9.95	$C_{20}H_{30}O_2$	144—146
Piceapimarsäure . .	Juraterpentin	79.46	9.95	$C_{20}H_{30}O_2$	144—145
α-Piceapimarolsäure	Piceaharz	79.79	11.65	$C_{25}H_{44}O_2$	95
β-Piceapimarolsäure	„	79.55	11.69	$C_{25}H_{44}O_2$	94
Dextropimarsäure .	Französ. Galipot., auch in amerikan. Kolophonium beobachtet	79.30	10.20	$C_{20}H_{30}O_2$ (Vesterberg)	210—211
Lävopimarsäure . .	Französ. Galipot	79.26	10.16	$C_{20}H_{30}O_2$ (Vesterberg)	140—150
Laricinolsäure . . .	Lärchenterpentin	79.53	9.74	$C_{20}H_{30}O_2$	147—148
Abietolsäure . . .	Straßburger Terpentin	79.88	9.57	$C_{20}H_{28}O_2$ (od. $C_{20}H_{30}O_2$)	145—153
Succinoabietinsäure	Succinit (Bernstein)	82.71	10.41	$C_{80}H_{120}O_5$ ($C_{78}H_{117}OH\cdot(COOH)_2$)	148
Agaricinsäure . . .	Harze von Polyporus officinalis	63.58	9.88	$C_{16}H_{30}O_5$ ($C_{14}H_{27}OH(COOH)_2$)	138—139
Trachylolsäure . .	Zanzibar-Copal	75.88	10.23	$C_{56}H_{88}O_8$ ($C_{54}H_{85}O_3\cdot OH(COOH)_2$)	168
Isotrachylolsäure .	„	75.89	9.90	$C_{56}H_{88}O_8$	105—107
α-Metacopaivasäure	Maracaibo-Copaivabalsam	72.40	9.16	$C_{22}H_{34}O_4$ (Strauß)	205—206
β-Metacopaivasäure	„	72.84	9.12	$C_{11}H_{16}O_2$ oder $C_{22}H_{32}O_4$	89—90
Oxycopaivasäure [1]	Para-Copaivabalsam	76.23	8.82	$C_{20}H_{28}O_3$ (Fehling)	gegen 120
Paracopaivasäure .	„	74.88	10.27	$C_{20}H_{32}O_3$	145—148
Homoparacopaivasäure	„	73.59	9.77	$C_{18}H_{28}O_3$	111—112
Illurinsäure	Illurinbalsam und Maracaibo-Copaivabalsam	75.85	8.90	$C_{20}H_{28}O_3$	128—129
α-Manelemisäure .	Manila-Elemi	78.94	10.34	$C_{37}H_{56}O_4$	215
„	„	79.27	10.37	—	—
Tacelemisäure . . .	Tacamahac-Elemi	78.90	9.38	$C_{37}H_{56}O_4$	215
α-Isocolelemisäure .	Mauritius-Elemi	78.68	9.82	$C_{37}H_{56}O_4$	120—122
β-Isocolelemisäure .	„	78.66	9.67	$C_{37}H_{56}O_4$	120—122
α-Isotacelemisäure .	Tacamahac-Elemi	78.68	9.90	$C_{37}H_{56}O_4$	120—122
β-Isotacelemisäure .	„	78.58	9.75	$C_{37}H_{56}O_4$	120—122
Carielemisäure . .	Caricari-Elemi	78.38	9.83	$C_{37}H_{56}O_4$	120—122
Carelemisäure . . .	Carana-Elemi	78.70	9.65	$C_{37}H_{56}O_4$	120—122
Carieleminsäure . .	Caricari-Elemi	79.13	9.74	$C_{30}H_{50}O_4$	215
Coleleminsäure . .	Mauritius-Elemi	79.24	9.53	$C_{30}H_{50}O_4$	215
Careleminsäure . .	Carana-Elemi	80.03	9.31	$C_{30}H_{50}O_4$	215

[1]) Vielleicht unreine Illurinsäure.

Name	Vorkommen im	Gefunden in Prozenten C	Gefunden in Prozenten H	Berechnete Formel	Schmelzpunkt Grad
Afelemisäure . . .	Afrikan. Elemi	77.44	12.88	$C_{44}H_{90}O_4$	97—98
β-Manelemisäure .	Manila-Elemi	78.09	11.52	$C_{44}H_{80}O_4$	c. 75
Isocarieleminsäure .	Caricari-Elemi	79.32	9.51	$C_{39}H_{56}O_4$	c. 75
Isocareleminsäure .	Carana-Elemi	79.68	9.41	$C_{39}H_{56}O_4$	c. 75
α-Masticinsäure . .	Mastix	73.17	9.20	$C_{23}H_{36}O_4$	90—91
β-Masticinsäure . .	"	73.34	9.20	$C_{23}H_{36}O_4$	89.5—90.5
Masticolsäure . . .	"	73.34	9.69	$C_{23}H_{36}O_4$	201
α-Masticonsäure . .	"	77.59	9.25	$C_{32}H_{48}O_4$	96—96.5
β-Masticonsäure . .	"	76.99	9.87	$C_{32}H_{48}O_4$	91—92
Tacamahinsäure . .	Tacamahac	83.14	11.47	$C_{43}H_{72}O_2$	95
Tacamaholsäure . .	"	75.86	10.47	$C_{15}H_{25}O_2$	104—106
Galbanumsäure . .	Galbanum (?)	75.54	9.28	$C_{13}H_{20}O_2$	155—156
Euphorbinsäure . .	Euphorbium	69.41	7.28	$C_{24}H_{30}O_6$	107—108

Eine andere Reihe interessanter Harzbestandteile sind die Resinolsäuren oder Harzsäuren.

Dieselben stehen vielleicht zu den Resinolen in Beziehungen. Ich habe beide Gruppen auseinander gehalten, indem ich als charakteristisches Merkmal der Resinolsäuren die Eigenschaft derselben betrachtete, aus Äther in Ammonkarbonat- oder Sodalösung überzutreten. Die Löslichkeit in Sodalösung wird ja vielfach noch als ein Unterschied der Säuren von den Alkoholen angesehen. Freilich verhehle ich mir nicht, daß dies ein wenig stichhaltiger Grund ist. Denn es sind uns mittlerweile „Säuren" bekannt geworden, die, obwohl ihre Lösung sauer reagiert, und sie sich unter Brausen in Soda lösen, doch kein Carboxyl enthalten. Eine solche ist z. B. die Filicinsäure Böhms[1])



Immerhin mögen jedoch vorläufig die Resinolsäuren von den Resinolen getrennt werden. Sehr wahrscheinlich enthalten wenigstens die Coniferenharzsäuren eine Karboxylgruppe. Auch Vesterberg ist der Ansicht, daß dies der Fall ist und gründet seine Ansicht

[1]) Lieb. Ann. 307 (1899) S. 249.

68*

auf die Tatsache, daß sich z. B. Pimarsäure und Abietinsäure glatt titrieren lassen.

Die Tabelle auf S. 1073 und 1074 gibt eine Übersicht über die seither isolierten Resinolsäuren. Wie aus derselben ersichtlich, enthalten einige sowohl Hydroxyl wie Carboxyl, sind also Oxysäuren.

Wo sich Resinolsäuren finden, pflegen sie den charakteristischen Bestandteil des betreffenden Harzes zu bilden und ich habe daher einer Gruppe der Harze den Namen Resinolsäureharze gegeben (S. 28). Als fernere Regel darf gelten, daß meist mehrere Harzsäuren in den Sekreten vorhanden sind und die eine Hauptsäure von 1—4 Nebensäuren begleitet wird. Dabei mag vorläufig unerörtert bleiben, ob nicht eine oder die andere dieser Neben-Säuren erst durch den Prozeß der Bearbeitung entsteht.

Obwohl die Glieder dieser Reihe meist kristallisiert erhalten werden konnten, sind doch ihre Formeln bis auf wenige Ausnahmen noch nicht ganz sicher gestellt, denn die Salzbildung ist, wieder einige Ausnahmen (Pimarsäure) abgerechnet, oft eine ziemlich unregelmäßige, und wir begegnen bei ihnen nicht selten neben normalen auch sauren Salzen. Dieser Punkt ist noch nicht ganz aufgeklärt. Ich muß sagen, daß ich allen sauren und basischen Salzen organischer Säuren, wenn dieselben nicht kristallisiert erhalten werden können, immer einiges Mißtrauen entgegenbringe. Es erscheint mir immer noch nicht ganz sicher, ob hier wirklich ganz reine Körper vorliegen und nicht vielmehr die aus den Analysen abgeleitete unregelmäßige Salzbildung darauf zurückzuführen ist, daß der Substanz ein oder mehrere andere Körper beigemengt sind.

Diese Bedenken werden vermehrt durch die von Cailliot und Vesterberg aufgefundene Tatsache, daß die Pimarsäure in der Tat ein Gemisch dreier Säuren ist, die sich nur schwer voneinander trennen lassen und wir dasselbe bei der Abietinsäure fanden. Wieweit diese Bedenken auch bei den anderen Resinolsäuren zutreffen, müssen weitere Untersuchungen lehren, bei denen die Bestimmung des Drehungsvermögens eine Handhabe zur Feststellung der Reinheit bilden wird. Am besten untersucht sind die Pimarsäure und die Illurinsäure, deren Formeln als sicher gestellt betrachtet werden können.

Lassen wir die Agaricinsäure, die ja als eine Pilzharzsäure überhaupt abseits steht, außer Betracht, so fällt auf, daß der Kohlenstoffgehalt der Resinolsäuren auffallend hoch ist und nur zwischen relativ engen Grenzen schwankt, nämlich zwischen 67.80 und 83.14%. (Bei den Coniferenharzsäuren sogar nur zwischen 67.80 und 79.88%.)

Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern der Reihe untereinander und zu den Terpenen lassen sich auch hier auffinden. Bekanntlich (siehe oben S. 108) hat ja bereits bei Beginn der Harzuntersuchungen gerade für in dieser Gruppe aufgeführte Harzsäuren H. Rose sein „Harzradikal" $C_{20}H_{32} = 2(C_{10}H_{16})$ aus der Dumasschen Terpenformel abgeleitet und z. B. Silvinsäure und Copaivasäure als durch Oxydation aus den Terpenen entstanden erklärt $C_{20}H_{32}O_2 = C_{20}H_{32} + O_2$. Beziehungen zu den Terpenen sind also gerade bei Körpern dieser Reihe frühzeitig vermutet worden. Freilich so einfach wie sich dies H. Rose und auch Berzelius dachten, liegen die Verhältnisse doch wohl nicht. Es ist bisher noch nicht geglückt aus Terpenen durch Oxydation die zugehörigen Harzsäuren darzustellen.[1]) Wohl aber hat man umgekehrt Terpene aus Harzsäuren erhalten oder richtiger aus den Harzsäuren führenden Harzen (vgl. oben S. 162ff.). Dies ist besonders Wallach und Rheindorff[2]) geglückt, die aus Kauricopal[3]) sowie aus Kolophonium[4]) Pinen und Dipenten, und aus Olibanum Pinen isolieren und identifizieren konnten, sowie Liebermann und Vesterberg (siehe oben), die aus Primärsäure Colophen $C_{20}H_{32}$ bezw. Colophendihydrür $C_{20}H_{34}$ erhielten. Renard[5]) fand dann auch in der Harzessenz Terpene der Formel $C_{10}H_{16}$ und Bruylants[6]) erhielt bei der Destillation von Kolophonium mit Kalk oder von pimarsaurem Kalk Terpene und Diterpene ($C_{20}H_{32}$). Es kann also wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die Harzsäuren dieser Reihe

---

[1]) Denn die Entstehung von Colophinhydrat $= C_{10}H_{22}O_3 . H_2O$, welches sich bei längerer Berührung des bei 103—104° siedenden Anteiles der Harzessenz mit Wasser bildet (Tichborne, Journ. pr. Ch. 1869, S. 786; Anderson, Ebenda 1869, S. 787) und das beim Sublimieren z. T. in Colophin $C_{10}H_{22}O_3$ übergeht, kann doch noch nicht als eine künstliche Bildung von Harzen aus Terpenen betrachtet werden. Seine Formel stimmt mit keiner der bekannten Harzsäuren überein und es ist unbekannt, aus welchen Bestandteilen der Harzessenz es entsteht. Dazu kommt, daß wir jetzt wissen, daß die Harzsäuren der Coniferen flüchtig sind, also bei der Destillation von Harzessenz und Harzöl z. T. mit übergehen. Allerdings sehen wir beim „Verharzen" des ätherischen Öles allenthalben „Harze" entstehen. Die gebildeten Produkte sind aber noch nicht näher untersucht und jedenfalls noch nicht mit den das Öl begleitenden Harzsäuren identifiziert. Der einzige bisher näher untersuchte Körper dieser Art ist eine kristallisierte Substanz der Formel $C_{20}H_{30}O_3$, die Dragendorff (Arch. d. Pharm. (3) 15, S. 50) aus verharztem Öle von Pinus Pumilio isolierte (im übrigen vgl. oben S. 14).

[2]) Lieb. Ann. 271 (1892), S. 308.

[3]) Vgl. auch Friedburg, Journ. amer. chem. soc. 1890, S. 285.

[4]) Vgl. auch Lieb. Ann. 210; Ber. d. chem. Ges. 11 S. 2174, 12 S. 1716, 13 S. 1604, 16 S. 351 u. a.

[5]) Ann. de chim. (6) 1, p. 223.

[6]) Ber. d. chem. Ges. 8 S. 1463 u. 11 S. 448.

oder doch wenigstens einige derselben zu den Terpenen in Beziehung stehen. (Vgl. oben S. 167.) Ich habe sie (vgl. oben S. 685) von einem hydrierten Reten abgeleitet.

Was nun die Beziehungen der Harzsäuren unter einander betrifft, so tritt eine solche z. B. bei der Abietinsäure und Dextropimarsäure klar zu Tage. Sie sind die Glieder einer homologen Reihe. Sie unterscheiden sich, wenn wir für Abietinsäure noch die Formel $C_{19}H_{18}O_2$ annehmen, durch 1 CH_2. Zu dieser Reihe oder in deren Nähe gehört vielleicht auch die Illurinsäure, die Copaivasäure und Metacopaivasäure, die nur im Wasserstoff etwas differieren. Bei der Illurinsäure und der Copaivasäure beträgt die Differenz ein Mehr von 2 H, bei der Metacopaivasäure ein Mehr von 4 H, bei der Abietolsäure ein Minus von 2 H gegenüber den betreffenden Gliedern der homologen Reihe der Abietinsäure, andere differieren auch im Sauerstoff.

Andererseits unterscheidet sich die Trachylolsäure und die Isotrachylolsäure von der Dammarolsäure nur durch ein Mehr von 8 H. Sie können also als Octohydrodammarolsäuren betrachtet werden. Verdreifacht man ferner die Formel der Abietinsäure, so kommt man zu der Formel $C_{57}H_{84}O_6$; die alsdann zur Formel der Dammarolsäure und der Trachylolsäure Beziehungen zeigt, vervierfacht man die Formel der Pimarsäure, so erhält man eine Formel $C_{80}H_{120}O_8$, die nur durch 3 Sauerstoffatome sich von der Formel der Succinoabietinsäure unterscheidet. Diese Relationen ließen sich noch mannigfach vermehren. Andererseits treten auch hier, zu den Cholesterinen Beziehungen hervor (vgl. die Tabellen auf S. 1082). Übrigens dürften viele Harzsäuren der Formeln $C_{20}H_{30}O_2$ und $C_{19}H_{28}O_2$ (siehe die Tabelle S. 1073) nicht nur isomer, sondern sogar identisch sein. Ich habe sie bis zur Entscheidung der Frage auseinander gehalten. Über die eine Sonderstellung einnehmenden Elemisäuren und Eleminsäuren vgl. S. 460.

Bemerkenswert erscheint die relativ große Resistenz der Resinolsäuren gegen schmelzendes Kali und die Tatsache, daß einige (Abietinsäure, Succinoabietinsäure) hierbei Bernsteinsäure liefern.

Die Bestimmung der Jodzahl ist nicht überall durchgeführt worden und allgemeine Schlüsse lassen sich daher noch nicht daraus ziehen. Immerhin es dürfte wahrscheinlich sein, daß sowohl in der Illurinsäure und in der Sandaracopimarsäure, wie in der Palabietinsäure und dem Euphorbon zwei doppelte Bindungen sich befinden.

Die Ergebnisse der Jodzahlbestimmungen waren folgende:

	Jodzahl	Zur Bildung von	
Sandaracopimarsäure	139.7	$C_{20}H_{30}O_2J_3$	verlangte Jodzahl = 126.
		$C_{20}H_{30}O_2J_4$	„ „ = 168.

	Jodzahl	Zur Bildung von		
Palabieninsäure . . .	66.16	$C_{13}H_{20}O_2J$	verlangte Jodzahl	= 61.4
Palabietinsäure . . .	164.8	$C_{20}H_{30}O_2J_4$	„ „	= 168.21
α-Palabietinolsäure .	65.	$C_{16}H_{24}O_2J$	„ „	= 66.14
β- „ „ .	64.45			
Picipimarinsäure . . .	64.38	$C_{12}H_{20}O_2J$	„ „	= 64.8
Piceapimarsäure . . .	35.43	$C_{20}H_{30}O_2J$	„ „	= 35.5
α-Picipimarolsäure . .	45.97	$C_{18}H_{20}O_2J$	„ „	= 46.01
β- „ „ . .	46.35			
Silveolsäure	57.69	$C_{14}H_{20}O_2J$	„ „	= 57.7
α-Silvinolsäure . . .	53.28	$C_{15}H_{26}O_2J$	„ „	= 53.3
β- „ „ . . .	56.54	$C_{14}H_{24}O_2J$	„ „	= 56.6
Mancopalinsäure . . .	90.48	$C_8H_{12}O_2J$	„ „	= 90.71
Mancopalensäure . .	90.93	$C_8H_{14}O_2J$	„ „	= 90.71
α-Mancopalolsäure . .	74.54	$C_{10}H_{18}O_2J$	„ „	= 74.70
β- „ „ . .	74.54			
Euphorbon	112.1	$C_{30}H_{48}OJ_4$	„ „	= 120.

Die schwierigste Klasse der Harzbestandteile sind unzweifelhaft die Resene. Noch bei keinem derselben ist (wenn ich das Myroxocarpin ausnehme, das vielleicht nicht hierher gehört) die Kristallisation gelungen, so daß bei ihnen die Aufstellung von Formeln nur den Charakter vorläufiger Orientierung trägt. Ihre ungewöhnliche Resistenz gegen Reagentien erschwert ihr Studium sehr, macht sie aber zu für die Praxis wertvollen Harzbestandteilen. Als gemeinsame Eigenschaft ist allen die Unlöslichkeit in Kali eigen. Unter den Resenen dürften sich die verschiedensten Körper verbergen. Ich bin geneigt, sie zu den Oxyterpenen oder Oxypolyterpenen zu stellen.

Folgende Tabelle (Seite 1080) gibt eine Übersicht über diese Klasse.

Wie aus derselben ersichtlich, sind es sehr kohlenstoffreiche, sauerstoffhaltige Verbindungen, aber weder Hydroxyl- noch Carboxyl- noch Aldehyd- oder Ketonsauerstoff ließ sich in denselben nachweisen, auch Ester sind es nicht oder Lactone, denn sie lassen sich nicht hydrolysieren. Beziehungen mögen auch hier zwischen den einzelnen Gliedern bestehen. Da aber die Formeln noch unsicher sind, so läßt sich über den Punkt wenig Bestimmtes sagen. Solche Beziehungen zeigen sich zwischen den beiden Panaxresenen, den beiden Dammarresenen unter sich und untereinander, dem Olibanoresen und Myroxoresen u. a.

Bemerkenswert ist, daß einige Resene sich nicht in Alkohol lösen (z. B. mehrere Coniferenresene) und daß bisweilen ein alkohollösliches Resen von einem in Alkohol unlöslichen begleitet wird (Mastix, Tacamahac, Dipto-Dammar).

Eine besondere Klasse bilden die Myrrhole und Myrrhol ole der Myrrha, die ich vorläufig in keiner Klasse unterbringen kann.

Resene,

meist farblose, indifferente Harzbestandteile, die unlöslich in Kali[1]) und gegen Kali resistent, auch nicht acetylierbar sind.

Name	Vorkommen	Gefunden C (Mittel)	Gefunden H (Mittel)	Formel[2])	Alkohol	Äther	Petroläther
Dracoresen . .	Palmendrachenblut	80.61	10.68	$C_{26}H_{44}O_2$	löst	löst	löst
Myroxoresen . .	Harz der Früchte von Myroxylon Pereirae	76.49	9.43	$C_7H_{10}O$ ($C_{14}H_{20}O_2$)	,,	,,	—
Myroxocarpin .	weißer Perubalsam	77.10	9.50	$C_{48}H_{35}O_6$ (Stenhouse)	,,	,,	—
,,	aus Sonsonatebalsam (Tschirch)	76.22	9.50	$C_7H_{10}O$	—	—	—
,,	aus Myroxylonfrüchten	76.77	9.55	$C_7H_{10}O$	—	—	—
Myroxin	weißer Perubalsam	84.11	11.09	$C_{23}H_{36}O$	—	löst	löst nicht
α-Panaxresen .	Burseraceen-Opopanax	76.62	10.87	$C_{32}H_{54}O_4$	löst	,,	löst
β-Panaxresen .	do.	74.36	10.00	$C_{32}H_{52}O_5$	,,	,,	löst nicht
Olibanoresen . .	Olibanum	81.90	11.21	$C_{14}H_{22}O$	,,	,,	löst
Heeraboresen .	Heerabolmyrrha	76.73	8.96	$C_{29}H_{40}O_4$	,,	,,	löst nicht
Bisaboresen . .	Bisabolmyrrha	70.74	9.48	$C_{29}H_{47}O_6$ (Tucholka)	,,	löstnicht	löst nicht
α-Dammaroresen	Dipterocarpeen-Dammar	80.01	10.25	$C_{11}H_{17}O$	,,	löst	—
β-Dammaroresen	do.	84.52	11.77	$C_{31}H_{52}O$	löstnicht	löstnicht	—
α-Copaloresen .	Zanzibar-Copal	78.98	10.98	$C_{41}H_{68}O_4$	löst	löst	löst nicht
β-Copaloresen .	do.	74.83	9.68	$C_{25}H_{38}O_4$	,,	,,	—
Abietoresen . .	Straßburger Terp.	83 11	11.15	$C_{19}H_{30}O$	löstnicht	,,	löst wenig
Canadoresen . .	Kanadabalsam	81.86	12.87	$C_{21}H_{40}O$	,,	,,	,,
Juroresen . . .	Juraterpentin	82.75	11.87	$C_{21}H_{36}O$	,,	,,	,,
Bordoresen . .	Bordeauxterpent.	—	—	—	löst	,,	—
Kauroresen . .	Kauri-Busch-Copal	—	—	—	,,	,,	löst wenig
Silvoresen . . .	Pinus silvestris Harz	—	—	—	,,	,,	löst
Mancopaloresen	Manilacopal	83.43	11.24	$C_{20}H_{32}O$	,,	,,	weniglöslich
Picoresen . . .	Siebenb. Res. pini	83.13	10.99	$C_{19}H_{30}O$	,,	,,	löst wenig
Beljoresen . . .	russ. weiß. Pech	82.47	11.84	$C_{21}H_{36}O$	löstnicht	,,	,,
Euphorboresen .	Euphorbium	78.00	9.40	$C_{33}H_{48}O_4$	—	—	—
α-Masticoresen .	Mastix	77.42	10.07	$C_{35}H_{56}O_4$	löst	löst	—
β-Masticoresen .	,,	—	—	—	löstnicht	—	—
Gurjoresen . . .	Gurjunbalsam	77.59	10.26	$C_{17}H_{28}O_2$	löst	—	—
α-Tacoresen . .	Tacamahac	83.43	11.12	$C_{21}H_{33}O$	löstnicht	—	—
β-Tacoresen . .	,,	80.92	11.44	$C_{15}H_{25}O$	löst	—	—
Maneleresen . .	Manilaelemi weich	79.62	13.39	$C_{15}H_{30}O$	,,	löst	löst
,,	Manilaelemi hart	80.02	12.93	$C_{15}H_{30}O$	—	—	—
Yuceleresen . .	Yucatanelemi	82.37	12.96	$C_{23}H_{14}O$	löst	löst	löst
Afeleresen . . .	afrikan. Elemi	81.43	10.74	$C_{15}H_{24}O$	,,	,,	,,
Careleresen . .	Carana Elemi	81.50	10.11	($C_{27}H_{10}O_2$)	,,	,,	,,
Carieleresen . .	Caricari Elemi	78.32	12.73	$C_{24}H_{46}O_2$	,,	,,	—
Coleleresen . .	Mauritius-Elemi	82.10	10.69	$C_{15}H_{24}O$	,,	,,	,,
Taceleresen . .	Tacamahac-Elemi	81.73	10.62	$C_{15}H_{24}O$	,,	,,	,,

[1]) Auch einige Resinole, z. B. das Amyrin und Gurjuresinol, zeigen insofern Resencharakter, als sie in Kali unlöslich sind. Ich stelle sie zu den Resinolen, ihr Hydroxyl ist offenbar kein Phenolhydroxyl, sondern steckt in einer Seitenkette.

[2]) Die Formeln sind vorläufige.

Schließlich mögen (im Anhang zu diesem Kapitel) die Phytosterinreaktionen einer Anzahl von Harzbestandteilen übersichtlich zusammengestellt werden (S. 1082).

Vergleicht man die Tabellen, so zeigt sich, daß die Reaktionen bei den Harzkörpern in sehr verschiedener Weise eintreten — es herrscht hier eine große Mannigfaltigkeit —, ferner, daß sich gewisse Typen aufstellen lassen.

Sehr ähnlich dem Phytosterin reagieren die sonst im Pflanzenreiche beobachteten einatomigen cholesterinartigen Alkohole und in der Tat weichen dieselben von entsprechenden Gliedern der Phytosterinreihe $C_{26}H_{44}O$ nur wenig ab. Die meisten unterscheiden sich von diesen nur durch ein Plus von 2 H (Lactucerol, Sycocerylalkohol, Hydrocarotin, Quebrachol, Cupreol, Cinchol, Cholestol, Illicylalkohol, Ilexalkohol) oder (wie Onocol und Vitin) durch ein Plus von 1 O. Die Erstgenannten sind denn auch alle normale Glieder der Metacholestolreihe $C_{26}H_{46}O$, zu der von den Harzkörpern Metacholestol, Olibanoresen und vielleicht auch das Euphorbon gehören.

Die vorstehend besprochenen Substanzen Resine, Resinotannole, Resinole, Resinolsäuren und Resene bilden den eigentlichen Harzkörper. In keinem Harze sind sie sämtlich vorhanden, stets prävaliert der eine oder der andere und der oder die übrigen sind nur in geringer Menge vorhanden oder fehlen gänzlich. Deshalb kann man ja eben die Harzkörper nach dem vorwaltenden resp. den Charakter des Harzes bedingenden Bestandteil in Klassen einteilen.

Begleitet wird nun der eigentliche Harzkörper (abgesehen von den Spaltlingen der Resine) oft von sog. Beisubstanzen, die mit dem Harze selbst, wie es scheint, in keiner chemischen Beziehung stehen. Wenigstens sind derartige Beziehungen nur in wenigen Fällen erst erwiesen. In den meisten Harzen findet sich ätherisches Öl, bei den Gummiharzen begleitet das Harz ein Gummi oder ein bassorinartiger Körper (vgl. darüber S. 330), sowie ein Enzym, sehr häufig findet sich ein Bitterstoff oder ein Riechkörper oder nicht riechende Beisubstanzen. Auch Farbstoffe sind beobachtet worden. Diese Körper zunächst abzutrennen, ein sog. Reinharz darzustellen, ist die erste Aufgabe des Harzanalytikers. Ob dieselben wirklich in gar keiner chemischen Beziehung zum Harzkörper stehen, werden spätere Untersuchungen lehren. Einige Bestandteile der ätherischen Öle, wie z. B. die Terpene, werden ja seit langem zu den Terpenharzen in Beziehung gebracht und letztere als Derivate der Polyterpene betrachtet.

Ich neige der Ansicht zu, daß die Resinolsäuren der Resinolsäureharze (Terpenharze) nicht aus dem ätherischen

Öle hervorgehen, wohl aber die Resene. Daß diese beiden Gruppen von Harzbestandteilen sehr verschieden von einander sind, zeigt ja auch ihr sehr abweichendes Verhalten den Cholestolreagentien gegenüber (siehe die folgenden Tabellen). Die Coniferenharzsäuren leite ich von einem hydrierten Reten ab (vgl. S. 685).

Erst während der Redaktion dieses Buches ist durch Versuche, die Herr Wolff in meinem Institute ausgeführt hat, festgestellt worden, daß eine kristallisierende farb- und geschmacklose Coniferenharzsäure unter besonderen Bedingungen in einen amorphen, gelblichen Bitterstoff übergehen kann. Diese zunächst nur beim Sandarac gemachte Beobachtung (vgl. S. 534), die auf Beziehungen zwischen den Bitterstoffen und den Harzsäuren deutet, wird durch Untersuchungen auch in anderen Harzsäuren weiter zu verfolgen sein.

Anhang.

I. Liebermannsche Cholestolreaktion.

Verfahren: 0.001—0.003 Substanz werden in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure unter Kühlung zugesetzt. (Die Farbentöne sind abhängig von der Menge der Substanz und der Temperatur.)

(Die Farbenübergänge hintereinander, Endreaktion nach 24 Stunden.)

Phytosterin aus Grasblättern	rot — violett — blau — grün.
Isocholesterin	rot — gelb.
Pimarsäure aus französ. Galipot	rot — violett — blau — stumpfrot — stumpfbraun — braun — olivengrün — gelblichbraun.
Abietinsäure aus amer. Kolophonium	rot — violett — blau — blaugrau — stumpfrot — rotbraun — gelblich — rehbraun.
anderes Muster	rot — violett — blau — schwarzrot — stumpfgrünlich.
anderes Muster	rot — violett — braungrün.
anderes Muster	rot — blau — grün — braun.
Pimarsäure aus Terebinth. commun.	rot — violett — blau — stumpfrot — olivengrün — gelbbraun.
Dextropimarsäure	rötlich — gelb — orange (dauerhaft) — gelb.
Pimarsäure	rot — violett — blau — stumpfrot — olivengrün — gelbbraun.
α- u. β-Pimarolsäure	rot — violett — blau — stumpfrot — braungrün.
Succinoabietinsäure	hellrotbraun.
Sandaracolsäure	rotbraun — stumpfbraun — grau.
Canadinsäure	rot — violett — blau — stumpfrot — olivengrün — braungrün.
α-Kaurolsäure	kirschrot — violett — stumpfrot — hellbraun.
β-Kaurolsäure	rot — violett — blau — bräunlich.
Kaurinolsäure	kirschrot — violett — blau — stumpfrot — braun.
Kauronolsäure	rot — violett — blau — stumpfrot — braun.
Silveolsäure	hellrot — dunkelrot — violett — blau — rötlichbraun.
α- u. β-Silvinolsäure	rot — violett — blau — bräunlich — gelbbraun.
Picea-Pimarsäure	kirschrot — violett — blau — braunrot — olivengrün.
α- u. β-Picipimarolsäure	kirschrot — violett — blau — gelbbraun.
Laricinolsäure	kirschrot — violett — blau — stumpfrot — hellbraun — olivengrünlich.

α- u. β-Larinolsäure	kirschrot — violett — blau — stumpfrot — bräunlich — gelbgrünlich.
Abieninsäure	kirschrot — violett — blau — stumpfrot — bräunlich — gelbgrünlich.
Abietolsäure	kirschrot — violett — blau — blaugrau — stumpfrot — olivengrün — bräunlich.
α- u. β-Abietinolsäure	kirschrot — violett — blau — rötlichbraun — gelbbraun.
Canadinsäure	rot — violett — blau — hellbraun — gelbgrün.
Canadolsäure	rot — violett — blau — rötlichbraun — gelbgrün — olivengrün.
α- u. β-Canadinolsäure	rot — violett — blau — gelbbraun — gelbgrün.
Picea-Pimarinsäure	rot — violett — blau — rehbraun — gelbgrün — dunkelgrün.
Picea-Pimarsäure	kirschrot — violett — blau — rehbraun — gelbgrün — dunkelgrün.
α- u. β-Picea-Pimarolsäure	kirschrot — violett — blau — rehbraun — gelbgrün.
Kaurinsäure	tritt nicht ein.
Mancopalinsäure	violett — bräunlich.
Mancopalensäure	violett — rot — braungelb.
Mancopalolsäure	schmutzig — gelbbraun — schwach grün.
α- u. β-Mancopalolsäure	violett — braun mit Stich ins Grüne.
Picipimarinsäure	rötlich — rotbraun — dunkelolivengrün.
Palabieninsäure	kirschrot — bräunlichrot — gelblichgrün.
(Pal-)Abietinsäure	rot — violett — schmutzigbraun.
α- u. β-Palabietinolsäure	rot — bläulich — violett — schmutzigbraun.
Beljiabieninsäure	rot — violett — blau — schmutziggrau.
(Belji-)Abietinsäure	rot — violett — schmutziggrau.
α- u. β-Beljiabietinolsäure	rot — violett — schmutzigblau — rotbraun.
Abietinsäure	rot — bläulichviolett — schmutziggrünlich — braun.
Laricopininsäure	rot — violett — blau — braun — gelbbraun.
Laricopinonsäure	rot — violett — blau — rötlichbraun — braun.
β-Metacopaivasäure	violett — blau — grün.
Para-Copaivasäure	orange, nach längerem Stehen schmutziggrau.
Illurinsäure	orange — rot — purpurblau — grün.
α-Manelemisäure	rot — schmutzigrot — violett — graublau — braun.
β-Manelemisäure	rot — violett — blaugrau — braun.
Iso-Careleminsäure	rot — schmutzigrot — violett — graublau — braun.
Careleminsäure	rot — schmutzigrot — violett — graublau — braun.
Carelemisäure	rot — violett — blaugrün — braun.
α-Isotacelemisäure	rot — violett — schmutzigblau — braun.
Tacelemisäure	rot — schmutzigrot — violett — graublau — braun.
α-Amyrin (Vesterberg)	kirschrot — purpurrot — violett (dauerhaft), nach zwei Tagen noch rötlich.
β-Amyrin (Vesterberg)	kirschrot — purpurrot — violett (dauerhaft).
Manamyrin	rot — violett — blau — grün.
Yucamyrin	rot — schmutzigviolett — blaugrün.
Afamyrin	rot — schmutzigviolett — blaugrün.
Caramyrin	kirschrot — purpurrot — violett, endlich braun.
Storesinol	kirschrot — veilchenblau — schmutziggrün.
Styresinol	kirschrot — violett — hellgrün.
Styresinol	rot — violett — stumpfblau — olivengrün.
Storesinol	violett — rötlich — gelbbraun.
anderes Muster	kirschrot — veilchenblau — schmutziggrün.
anderes Muster	violett — blaugrün — grün.
Benzoresinol	kirschrot — violett (dauerhaft) — rotbraun — graubraun.
anderes Muster	rot — blau — grün — braun.
Chironol	kirschrot (sehr dauerhaft) — violett.
Euphorbon	bräunlich mit einem Stich ins Rote — braun — braungelb.
anderes Muster	rot — braun — braungelb.
anderes Muster	rot — braungrün.
Myroxocarpin	rot (dauerhaft) — gelbrot.

Myroxoresen	bräunlich mit Stich ins Rote — bräunlich.
Flückigers Kristalle aus Myroxylon-Früchten	bräunlich mit Stich ins Rote — braun — kaffeebraun.
α-Panaxresen	rot — rotbraun — braun.
Dracoresen	rot — braunrot — dunkelrotbraun.
Dracoalban	rot — braunrot.
Olibanoresen	rotbraun — dunkelrotbraun.
anderes Muster	rot — braungrün.
Abietoresen	rötlich — rotbraun — braun.
Juroresen	rötlich — rotbraun — braun.
Bordoresen	rötlich — rotbraun — braun.
Mancopaloresen	rötlich — braun.
Picoresen	rötlich — rotbraun — braun.
Beljoresen	rot — schmutzigrot — grünbraun.
Kolophonoresen	rötlich — braun — schwarzbraun.
Careleresen	rotbraun — braun — schmutziggrün
Guajaconsäure	rötlich — violett — hellbräunlich — graugrün.
Illurinsäure	braun — bläulich — grün (sehr dauerhaft).
β-Metacopaivasäure	braun — bläulich — grün (sehr dauerhaft).
Copaivasäure aus Gurjun	rotbraun — dunkelrotbraun.
Flückigers krist. Harz ausGurjun(Gurjuresinol)	rötlich — rotbraun — dunkelrotbraun.
Succinoabietol	rotbraun — schmutzig rotbraun.
Succinoresinol	braun — schmutzig braun.
Guajacharzsäure	rötlichgelb — gelbbraun.
Podocarpinsäure	rötlich — schnelle Entfärbung oder lichtgelblich.
anderes Muster	purpurrot — gelb — grünlich.
Pinoresinol	rötlich — gelblich — blaugrün — himmelblau.
Lariciresinol	rosa — dann Stich ins Violette.
Myroxin	rötlich.
Agaricinsäure	gelb.
Gurjuresinol	rotbraun.
β-Guinalban	rosa — kirschrot — orangebraun.
α-Guinalban	rosa — rosenrot — weinrot — bräunlichviolett.
γ-Guinalban	rosa — rosenrot — bräunlichrot — braunrot.
α-Guinafluavil	gelbrot — rot — rotbraun — braun.
β-Guinafluavil	gelbrot — rot — braunrot — braun.
Guinalbanan	rötlichgelb — rot — braunrot — braun.
β-Guinalbaresinol	rosenrot — kirschrot — violettrot — braun.
γ-Guinalbaresinol	rosenrot — kirschrot — violettrot — braun.
α-Sumalban	rosenrot — rot — rotviolett — orangebraun.
β-Sumalban	rosenrot — kirschrot — orangebraun.
γ-Sumalban	rosenrot — rot — orangebraun.
Sumafluavil	gelbrot — rot — braunrot — braun.
α-Sumalbaresinol	rosa — rotviolett — orangebraun.
β-Sumalbaresinol	rosa — rotviolett — orangebraun.
γ-Sumalbaresinol	rosa — rotviolett — orangebraun.
α-Danialban	rosa — violett — blau — blaugrau.
β-Danialban	rosa — violett — blau — blaugrau.
α-Balalban	hellkarminrot — schwach gelbrot.
β-Balalban	gelbbraun — dunkelrotbraun.
Balafluavil	dunkelbraun — schmutzigbraun.
Balalbanan	braun — schmutzigbraun.
α-Chiclalban	violettrot — rosa — rötlichgelb.
β-Chiclalban	rosa — rötlich — gelb.
γ-Chiclalban	unlöslich.
Chiclafluavil	braun — schmutzigbraun.
Chiclalbanan	farblos — gelb.
Euphorbon	rot — braunrot — braungelb mit einem Stich ins Grünliche.

II. Salkowsky-Hessesche Cholesterinreaktion.

Verfahren: 0.002—0.003 werden in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm konz. Schwefelsäure durchschüttelt.
Einige Tropfen der Chloroformlösung werden dann auf einer Porzellanschale verdunstet. (Tropfenfärbung.)

	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz der Schwefelsäure	Tropfenfärbung auf der Porzellanschale
Phytosterin aus Gras	kirschrot, nach 15 Std. violett	gelb	stark	blau — grün — gelblich
Isocholesterin	farblos, dann rosa	hellgelb	—	—
Succinoabietinsäure	gelb	rotbraun	vorhanden	gelblich—farblos
Dextropimarsäure	farblos	hellgelb	schwach	farblos
Podocarpinsäure	„	gelb, dann blutrot	vorhanden	„
Pimarsäure aus Terebinth. commun.	„	gelbbraun, dann rotbraun	„	„
Pimarsäure aus Galipot	„	gelbraun	„	„
Abietinsäure aus amer. Kolophonium	farblos oder rotgelblich	braungelb, dann rotbraun	„	„
Sandaracolsäure	gelblich	rot	—	—
Callitrolsäure	„	„	—	—
Laricinolsäure	farblos	braungelb	vorhanden	fehlt
α- u. β-Larinolsäure	„	rotbraun	„	„
Abieninsäure	„	„	„	„
Abietolsäure	„	braungelb	„	„
α-u.β-Abietinolsäure	„	braunrot	„	„
Canadinsäure	„	gelbbraun	„	„
Canadolsäure	„	braungelb	„	„
α- u. β-Canadinolsäure	„	„	„	„
Picea-Pimarinsäure	„	„	„	„
Picea-Pimarsäure	„	„	„	„
α- u. β-Picea-Pimarolsäure	„	„	„	„
Pimarinsäure	„	„	„	„
Pimarsäure	„	gelbbraun, dann rotbraun	„	„
α- u. β-Pimarolsäure	„	braungelb	„	„
Picipimarinsäure	„	gelbbraun	—	„
α- u. β-Picipimarolsäure	„	bräunlichgelb	—	„
Palabieninsäure	„	dunkelrot	—	„
(Pal-)Abietinsäure	„	braungelb	vorhanden	„
α- u. β-Palabietinolsäure	„	braunrot	„	„
Beljiabieninsäure	„	dunkelrot	—	„
Kaurinsäure	„	hellgelb	—	„
α-Kaurolsäure	hellgelb	braungelb	—	—
β-Kaurolsäure	farblos	hellbernsteingelb	—	fehlt
Kaurinolsäure	„	schwach braungelb		„
Kauronolsäure	„	hellgelb	—	„

	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz der Schwefelsäure	Tropfenfärbung auf der Porzellanschale
Silveolsäure	farblos	bräunlichgelb	—	fehlt
α- u. β-Silvinolsäure	„	goldgelb	—	„
Mancopalinsäure	„	hellgelb	—	„
Mancopalensäure	schwach gelb	braungelb	—	„
Mancopalolsäure	„	rötlich, dann kirschrot	—	„
α- u. β-Mancopalolsäure	gelblich nach 24 Std. violett	gelbbraun, dann kirschrot	—	„
(Belji-)Abietinsäure	farblos	braungelb	vorhanden	„
α- u. β-Beljiabietinolsäure	„	rotbraun	„	„
Abietinsäure	„	gelbbraun	„	„
Laricopininsäure	„	gelb	fehlt	„
Laricopinonsäure	„	gelbbraun	„	„
α-Amyrin	gelb	dunkelgelb	vorhanden	violett — blau
Styresinol	gelblich	rotbraun	„	farblos
Storesinol	gelblich bis rotgelblich	blutrot	„	gelblich—farblos
Chironol	gelblich, dann schmutzigviolett	gelb, dann rotgelb	„	farblos oder grünlich
Myroxin	gelblich, bisweilen rötlich	gelb, dann rotbraun	„	undeutlich schmutziggelb
Dracoresen	gelb, dann rot — rotbraun	kirschrot, dann tiefrot	„	schmutzig — bräunlich
α-Copalresen	rotgelb	rot	—	—
β-Amyrin	„	rotbraun	vorhanden	violett — blau — rötlich
α-u. β-Dammaroresen	„	hellgelb	—	—
Succinoabietol	„	blutrot	vorhanden	schwach violett
Dammarolsäure	gelb — rotgelb	rot	—	—
Storesinol	gelblich — rot	erst gelbbraun, dann rot	vorhanden	—
Styresinol	kirschrot	gelb, dann blutrot	„	erst undeutlich blau, dann gelbbraun
Abietoresen	hellgelb, dann bräunlich	gold — braungelb	„	undeutlich
Juroresen	hellgelb	goldgelb	„	„
Bordoresen	„	„	„	undeutlich bräunlich
Mancopaloresen	„	„	—	undeutlich
Picoresen	„	„	—	„
Beljoresen	„	dunkelgelb	—	schmutzig blau (undeutlich)
Kolophonoresen	„	hellbraun	vorhanden	bräunlich
Careleresen	gelbrot	dunkelrot	„	rotbraun
α-Chiclalban	gelblich	gelb	„	rötlich — violett
β-Chiclalban	halbbräunlichgelb	„	„	„
γ-Chiclalban	hellrosa	bräunlichgelb	fehlt	„
Chiclafluavil	schwach rötlichgelb	orange	schwach	„
Chiclalbanan	schwach gelb	farblos	fehlt	rötlich
β-Metacopaivasäure	farblos	gelb	keine	—

	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz der Schwefelsäure	Tropfenfärbung auf der Porzellanschale
Para-Copaivasäure	farblos	gelb	keine	—
Illurinsäure	"	dunkelrotbraun	"	—
α-Manelemisäure	"	gelb	"	fehlt
β-Manelemisäure	"	"	"	—
Careleminsäure	"	rotbraun	"	fehlt
Carelemisäure	"	gelbbraun	—	"
α-Isotacelemisäure	"	gelbrot	keine	"
Tacelemisäure	"	rotbraun	"	"
Manamyrin	"	gelb	"	"
Yucamyrin	"	"	"	"
Afamyrin	"	"	"	"
Caramyrin	gelb	dunkelgelb	starke Fluoresz.	"
Gurjuresinol	farblos	gelblich – rotbraun	vorhanden	rötlich
α-Guinalban	"	bräunlichgelb	"	rötlich — violett
β-Guinalban	"	"	"	"
γ-Guinalban	"	"	"	"
α-Guinafluavil	"	rötlichgelb	"	"
β-Guinafluavil	"	"	"	"
Guinalbanan	"	gelbbraun	"	violett
β-Guinalbaresinol	schwach rosa oder farblos	schwach gelb	"	rötlich — violett
γ-Guinalbaresinol	"	"	"	"
α-Sumalban	farblos	bräunlichgelb	"	"
β-Sumalban	"	orangegelb	"	"
γ-Sumalban	"	gelb	"	"
Sumafluavil	bräunlich	bräunlichgelb	"	braun
α-Sumalbaresinol	schwach gelb	"	"	rötlich — violett
β-Sumalbaresinol	farblos	"	"	"
γ-Sumalbaresinol	"	schwach gelb	"	"
α-Danialban	hellgelb – rötlichgelb — violettrot	gelbbraun	"	blauviolett
β-Danialban	farblos	orangegelb — orangebraun	"	"
α-Balalban	gelblich	bräunlichgelb	"	rosa
β-Balalban	farblos	hellbraun	schwach	hellrot
Balafluavil	braun	dunkelorange	stark	violett
Balalbanan	gelb	braun	schwach	braun
Euphorbon	farblos	gelb bis orange	vorhanden	blau — violett
Dracoalban	rot	gelb, dann bräunlich	"	schmutziggelb
α-Panaxresen	rötlich — rot	tiefblutrot	"	gelb — grünlich
Olibanoresen	rot — rotbraun	dunkelblutrot	"	"
Lariciresinol	rosa, Stich ins Violette	tiefblutrot	—	rosa — farblos
Pinoresinol	rotviolett	"	—	farblos
Benzoresinol	hellviolett, bisweilen rötlichgelb	blutrot	vorhanden	bläulich — farblos
Flückigers krist. Harz aus Gurjun (Gurjuresinol)	farblos, dann violett	rötlich — gelb, dann tiefrot	vorhanden	rötlich

	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz der Schwefelsäure	Tropfenfärbung auf der Porzellanschale
Copaivasäure aus Gurjun	farblos	braungelb	vorhanden	rötlich
β-Metacopaivasäure	„	zitronengelb	—	farblos
Succinoresinol	farblos, dann bläulich	hellbraun	vorhanden	„
Guajacharzsäure	farblos	hellrotbraun	—	„
Guajaconsäure	„	braunrot — dunkelviolett	—	„
Illurinsäure	„	blutrot	vorhanden	„
Myroxocarpin	„	gelblich	stark	—
Flückigers Kristalle aus Myroxylon-Früchten	„	gelbbräunlich	vorhanden	—
Myroxoresen	farblos oder rotgelblich	braun	—	—
Boswellinsäure	gelblich	rot	—	—
Trachylolsäure	„	„	—	—
Agaricinsäure	farblos	gelb	—	—

III. Machsche Reaktion.

Verfahren: 0.003 werden mit ccm konz. HCl und 1 cm Eisenchloridlösung eingedampft und dann mit Wasser gewaschen. Färbung des Rückstandes.

Phytosterin aus Gras	violettrot — blau — violett — graublau.
Dextropimarsäure	violett — bläulich.
Succinoabietinsäure	rotviolett — bläulich.
Podocarpinsäure	violett — olivengrün.
Pimarsäure aus Terebinthina commun.	rotviolett — blau.
Pimarsäure aus Galipot	violettrot — olivengrün.
Abietinsäure aus amer. Kolophon	rötlich — olivengrün.
Laricinolsäure	violettrot — olivengrün.
α- u. β-Larinolsäure	rötlich — schmutziggrün.
Abieninsäure	rötlich — blaugrün.
Abietolsäure	violett — olivengrün.
α- u. β-Abietinolsäure	rötlich — blaugrün.
Canadinsäure	violett — olivengrün.
Canadolsäure	violettrot — olivengrün.
Picea-Pimarinsäure	rötlich — blaugrün.
Picea-Pimarsäure	rotviolett — blau.
α- u. β-Picea-Pimarolsäure	rotviolett — blaugrün.
Pimarinsäure	rotviolett — olivengrün.
Pimarsäure	rotviolett — bläulich.
α- u. β-Pimarolsäure	„
Picipimarinsäure	bläulich — grün.

α- u. β-Picipimarolsäure	rötlich — olivengrün.
Kaurinsäure	violett — olivengrün.
α-Kaurolsäure	violettrot — olivengrün.
β-Kaurolsäure	rötlich — schmutziggrün.
Kauronolsäure	„
Kaurinolsäure	„
Silveolsäure	violettrot — olivengrün.
α- u. β-Silvinolsäure	rötlich — violett — schmutziggrün.
Mancopalinsäure	violett — graugrün.
Mancopalensäure	olivengrün.
Mancopalolsäure	graugrün.
α- u. β-Mancopalolsäure	schwarzbraun — blaugrün.
Palabieninsäure	violett — rot — schmutziggrün.
(Pal-)Abietinsäure	violett — rot — olivengrün.
α- u. β-Palabietinolsäure	rötlich — violett — schmutziggrün.
Beljiabieninsäure	violett — rötlich — schmutziggrün.
(Belji-)Abietinsäure	violettrot — olivengrün.
α- u. β-Beljiabietinolsäure	schmutzigrot — schmutziggrün.
Abietinsäure	rötlich violett — schmutziggrün.
Laricopininsäure	rötlich — grün — schmutziggrün.
Laricopinonsäure	rot — violettrot — schmutziggrün.
α-Manelemisäure	violettrot — schmutziggrün.
β-Manelemisäure	schmutzigrot — olivengrün.
Careleminsäure	violettrot — schmutziggrün.
Carelemisäure	violettrot — dunkelgrün.
α-Isotacelemisäure	schmutzigrot bis dunkelgrün.
Tacelemisäure	violettrot — schmutziggrün.
Dracoresen	rotviolett — bläulich.
Olibanoresen	bläulich.
α-Panaxresen	rötlich — blaugrün.
Abietoresen	rötlich, dann olivengrün bis grau.
Canadoresen	rötlich — olivengrün.
Juroresen	rötlich — olivengrün mit Stich ins Graue.
Bordoresen	rötlich — olivengrün.
Mancopaloresen	„
Picoresen	rötlich — olivengrün — grau.
Beljoresen	rötlich — schmutziggrün — schmutzigbraun.
Kolophonoresen	rötlich — schmutziggrün.
Carceleresen	violettrot — schmutziggrün — braun.
α-Amyrin	violettrot — blau — violett — graublau.
β-Amyrin	rotviolett — blau.
Manamyrin	rot — blau — graublau.
Yucamyrin	schmutzigrot — blau — graublau.
Afamyrin	ziegelrot — blau — graublau.
Caramyrin	violett — rot — blau — graublau.
Gurjuresinol	violett — blau — bräunlich — grün.
Illurinsäure	rotviolett — bläulich.
β-Metacopaivasäure	rotviolett — blau.
Copaivasäure aus Gurjun	bräunlichgrün.
Myroxin	rotviolett — bläulich.
Pimarsäure	rotviolett — blau.
Succinoresinol	rotviolett.
Dracoalban	braunrot — violett.
Guajaconsäure	rotviolett — stahlblau.
Benzoresinol	olivengrün.
Storesinol	violett — stahlblau — graublau.
Succinoabietol	rötlichviolett — bläulichgrau.
Guajacharzsäure	violett — blau, dann schmutzigbraun.
Styresinol	violett — olivengrün.

Pinoresinol	bläulich — olivengrün.
Lariciresinol	"
Chironol	rötlich — olivengrün.
Abietolsäure	violettrot — olivengrün.
Euphorbon	rötlich — violett.

IV. Hirschsohnsche Reaktion.

Verfahren: 0.002—0.003 g Substanz werden auf einem Uhrglase mit 1—2 Tropfen eines Gemisches von 9 T. Trichloressigsäure und 1 T. konz. Salzsäure versetzt und die dabei nach einander auftretenden Färbungen innerhalb 24 Stunden beobachtet.

Phytosterin	zuerst farblos, dann violett, amethystblau, olivengrün.
Mancopalinsäure	gelblich — schwach violett — grünlich.
Mancopalensäure	schwach gelb.
Mancopalolsäure	gelblich — fleischrot.
α- u. β-Mancopalolsäure	gelbbraun.
Picipimarinsäure	grün — rotbraun.
Picea-Pimarsäure	blau — violett.
α- u. β-Picipimarolsäure	grün — blau — rötlich.
Palabieninsäure	grün — schmutzigrot.
(Pal)-Abietinsäure	hellgrün — schmutzigbraun.
α- u. β-Palabietinolsäure	grünlich — schmutzigrot.
Beljiabieninsäure	spangrün — schmutzigbraun — rotbraun.
(Belji-)Abietinsäure	hellgrün — schmutzigbraun.
α- u. β-Beljiabietinolsäure	spangrün — schmutzigrot.
Mancopaloresen	kirschrot.
Picoresen	"
Beljoresen	karminrot — schmutzigbraun.
Careleresen	in der Kälte gelb, beim Erwärmen dunkelgelb, dann bordeauxrot.
α-Balalban	keine Färbung.
β-Balalban	gelb.
Balafluavil	allmählich schmutzigbraun.
Balalbanan	orange.
Euphorbon	gelb — gelbbraun, nach 24 Stunden braunviolett.
α-Chiclalban	schwach — gelbrötlich.
β-Chiclalban	"
γ-Chiclalban	keine Färbung.
Chiclafluavil	schmutzig — braun.
Chiclalbanan	keine Färbung.
Kolophonoresen	grünlich — rotbraun.
Abietinsäure	hellgrün — schmutzigrot.
Laricopininsäure	hellgrün — bläulich — grünblau — tiefblau — braun.
Laricopinonsäure	blaßrot — hellgelb — grün — bräunlich — dunkelbraun.
α-Manelemisäure	keine Färbung.
β-Manelemisäure	schmutzigrot — grau.
Careleminsäure	in der Kälte keine Reaktion, beim Erwärmen hellrot — bordeauxrot.
Carelemisäure	in der Kälte keine Reaktion, beim Erwärmen rot — gelbbraun.

α-Isotacelemisäure	in der Kälte farblos, beim Erwärmen rot, dann dunkelrot.
Tacelemisäure	„ „
Manamyrin	rosarot — schmutzigrot — braun — grau.
Yucamyrin	„ „
Afamyrin	„ „
Caramyrin	in der Kälte keine Färbung, beim Erwärmen rosarot — schmutzigrot — gelbbraun.
Gurjuresinol	rosa, nach 24 Stunden dunkelrot.

V. Tschugäffs Reaktion.

	Flüssigkeit	Eosinartige Fluoreszenz	Nach 2 Stunden
Phytosterin aus Gras	rosarot	deutlich	schmutzig gelbrot
Canadinsäure	rosarot	deutlich	schmutzig — gelbrot
Canadolsäure	rot	„	„
Picea-Pimarinsäure	„	„	gelbgrün mit einem Stich ins Gelbbraune
Picea-Pimarsäure	rosarot	„	schmutzig — gelbbraun
α- u. β-Picea-Pimarolsäure	rot	„	„
Pimarinsäure	rosarot	„	schmutzig — gelbrot
Pimarsäure	„	„	schmutzig — gelbgrün
α- u. β-Pimarolsäure	„	„	schmutzig — gelbbraun
Palabieninsäure	rötlich, dann dunkelrot	„	die Flüssigkeit hebt sich
(Pal-)Abietinsäure	rot	„	—
α- u. β-Palabietinolsäure	rosa	„	—
Beljiabieninsäure	rötlich, dann rot	„	—
(Belji-)Abietinsäure	rötlich	„	—
α- u. β- Beljiabietinolsäure	rosa	„	verfärbt sich nach kurzer Zeit
Abietinsäure	„	„	—
Kaurinsäure	schwach gelblich	fehlt	nach 24 Stunden bräunlichrot
Podocarpinsäure	farblos	„	nach 24 Stunden rotbraun
α-Kaurolsäure	rötlich	deutlich	—
β-Kaurolsäure	„	„	—
Kaurinolsäure	„	„	—
Silveolsäure	rosarot	„	—
α- u. β-Silvinolsäure	„	„	—
Mancopalinsäure	rötlich	„	—
Mancopalensäure	„	„	
Mancopalolsäure	„	„	—
α- u. β-Mancopalolsäure	„	„	—
Picipimarinsäure	rot	„	—
Picea-Pimarsäure	rosa	„	—
α- u. β-Picipimarolsäure	„	„	-
Laricopininsäure	„	„	
Laricopinonsäure	rötlich	„	
Careleminsäure	rosarot	„	nach 2 Stunden schmutzig-gelbrot, fluoresziert
Carelemisäure	„	„	nach 2 Stunden schmutzig-gelbrot, fluoresziert

69

Tschugäffs Reaktion.

	Flüssigkeit	Eosinartige Fluoreszenz	Nach 2 Stunden
α-Isotacelemisäure	rosarot	deutlich	nach 2 Stunden schmutzig-gelbrot, fluoresziert
Tacelemisäure	"	"	nach 2 Stunden schmutzig-gelbrot, fluoresziert
Caramyrin	"	"	nach 2 Stunden schmutzig-gelbrot, fluoresziert
Gurjuresinol	farblos	schwach	nach 24 Std. blaßgelblich
Canadoresen	"	keine	keine Veränderung
Juroresen	"	"	—
Bordoresen	"	"	—
Mancopaloresen	"	"	—
Picoresen	"	"	—
Beljoresen	"	"	—
Colophonoresen	"	"	—
Careleresen	rosarot	vorhanden	nach 2 Stunden schmutzig-gelbrot, fluoresziert
Euphorbon	gelb — rötlich — braun	"	nach 24 Stunden rotbraun — erdbeerfarben.



19

A. Tschirch

Die Harze und die Harzbehälter

mit Einschluss der Milchsäfte

Zweite stark erweiterte Auflage

Gebrüder Borntraeger
LEIPZIG